

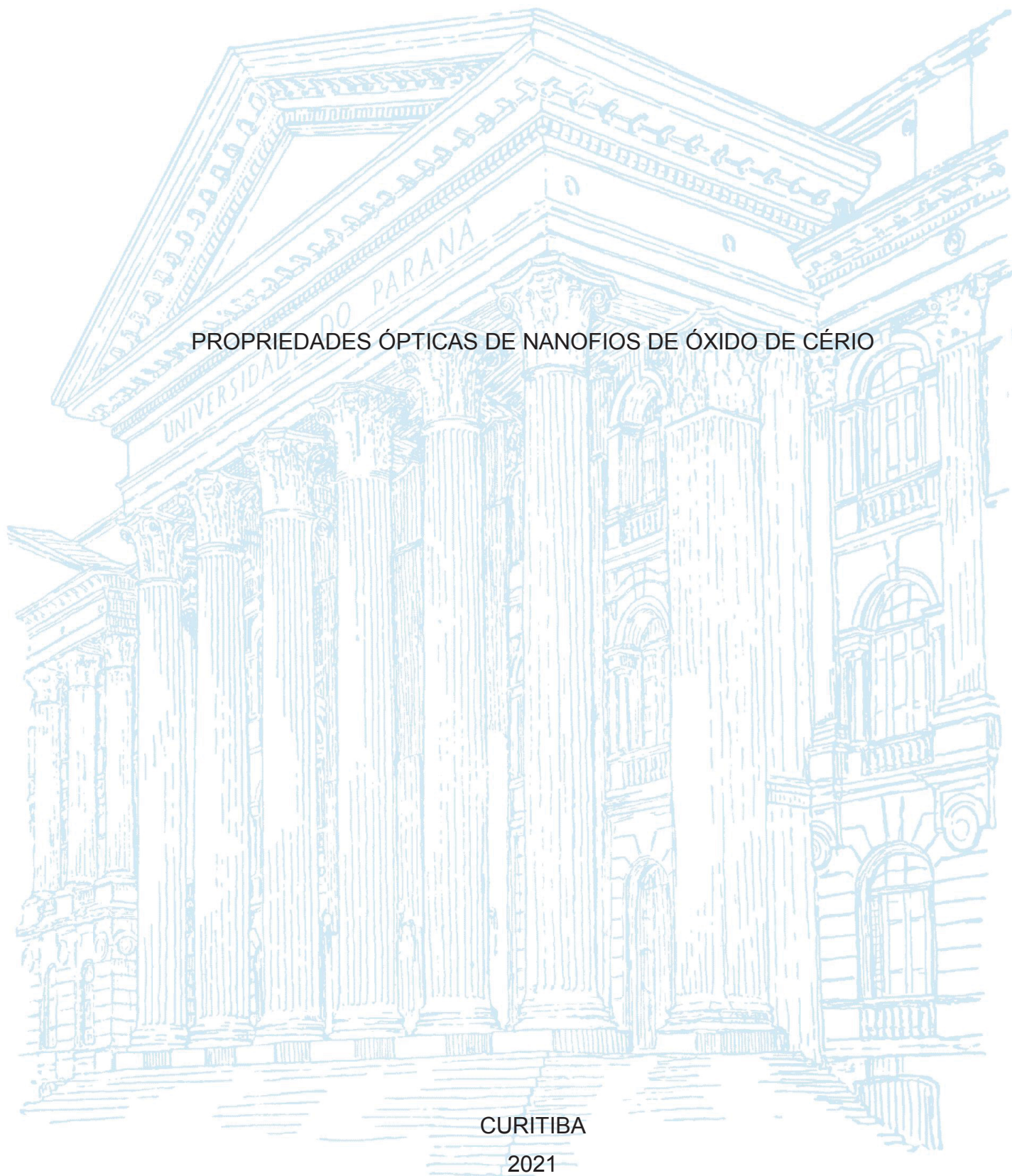
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MÁRCIO HERON DA SILVEIRA JÚNIOR

PROPRIEDADES ÓPTICAS DE NANOFIOS DE ÓXIDO DE CÉRIO

CURITIBA

2021



MÁRCIO HERON DA SILVEIRA JÚNIOR

PROPRIEDADES ÓPTICAS DE NANOFIOS DE ÓXIDO DE CÉRIO

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Evaldo Ribeiro

CURITIBA

2021

CATALOGAÇÃO NA FONTE – SIBI/UFPR

---

S587p

Silveira Júnior, Márcio Heron da

Propriedades ópticas de nanofios de óxido de cério [recurso eletrônico]/ Márcio Heron da Silveira Júnior - Curitiba, 2021.

Dissertação apresentada ao curso de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Evaldo Ribeiro

1. Óxio de cério. 2. Nanofio. I. Ribeiro, Evaldo. II. Título. III. Universidade Federal do Paraná.

CDD 621

---

Bibliotecária: Vilma Machado CRB9/1563



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E  
CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 40001016033P9

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **MÁRCIO HERON DA SILVEIRA JÚNIOR** intitulada: **Propriedades ópticas de nanofios de óxido de cério**, sob orientação do Prof. Dr. EVALDO RIBEIRO, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua Aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 26 de Fevereiro de 2021.

EVALDO RIBEIRO

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

GUINTHER KELLERMANN

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

MARCIO PERON FRANCO DE GODOY

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS)

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador Evaldo Ribeiro por toda a liberdade cedida para a realização deste trabalho, e por estar sempre disposto a sanar as dúvidas que surgiram ao longo deste caminho.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná pelas medidas de Catodoluminescência e imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura.

À minha amada esposa Luana pela paciência, amor e companheirismo durante toda esta jornada, e por me motivar a correr atrás dos meus sonhos.

Aos meus pais Ligia e Márcio pelo amor incondicional, pela minha criação e amadurecimento.

Aos amigos e colegas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

“The good thing about science is that it's true whether or not you believe in it”  
(Neil DeGrasse Tyson)

## RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo de caracterização das propriedades ópticas de nanofios de óxido de cério produzidos pelo Grupo de Pesquisa em Propriedades Ópticas, Eletrônicas e Fotônica da Universidade Federal do Paraná. Foram estudadas sete amostras produzidas através da técnica de *electrospinning* e que sofreram tratamento térmico cujas temperaturas de calcinação variou de 350 °C a 950 °C. Para a caracterização das propriedades ópticas utilizaram-se as técnicas de espectroscopia de fotoluminescência (PL) e espectroscopia de catodoluminescência (CL). As medidas de PL foram realizadas em duas etapas devido à instrumentação disponível no laboratório de propriedades ópticas; a primeira utilizando um laser ultra-violeta (UV) cujo comprimento de onda de excitação é de 266 nm, e a segunda utilizando um laser na faixa do visível, cujo comprimento de onda de excitação é de 476 nm. A técnica de PL no UV nunca havia sido montada na UFPR, e apresentou desafios em sua implementação. As medidas de CL foram realizadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR. Os espectros obtidos nas medidas de PL revelam estruturas na região de baixos comprimentos de onda que podem ser atribuídas ao *gap* do óxido de cério, além da presença de largas bandas de defeito na região do visível e infra-vermelho do espectro. Estas bandas são atribuídas a vacâncias de oxigênio de acordo com a literatura, e tiveram seu aspecto de defeito confirmado através de medidas de PL em função da potência do laser de 476 nm. Os espectros obtidos pelas medidas de CL apresentaram-se deslocados para regiões de maior energia, devido ao feixe de elétrons favorecer a excitação de estados mais energéticos ligados à estrutura de bandas do CeO<sub>2</sub>, uma vez que tanto a energia do feixe quanto sua eficiência quântica são superiores à excitação luminosa. No entanto foi possível observar uma correlação entre as duas técnicas, de modo que uma é complementar à outra. Após a caracterização, não foi possível estabelecer uma correlação clara entre a temperatura de calcinação das amostras e variações em suas propriedades ópticas.

Palavras-chave: Óxido de Cério. Nanofios. Propriedades Ópticas.

## ABSTRACT

This work presents the optical characterization of cerium oxide nanowires at the Optical, Electronic and Photonic Properties Research Group at Federal University of Paraná. Seven samples produced by the electrospinning technique were studied and underwent heat treatment whose calcination temperatures ranged from 350 °C to 950 °C. For the characterization of their optical properties, the techniques of photoluminescence spectroscopy (PL) and cathodoluminescence spectroscopy (CL) were used. The PL measurements were performed in two stages due to the instrumentation available in the optical properties laboratory; the first using an ultraviolet (UV) laser whose excitation wavelength is 266 nm, and the second using a laser in the visible range, whose excitation wavelength is 476 nm. The PL technique in the UV had never been assembled at UFPR, and presented challenges in its implementation. The CL measurements were performed in a Scanning Electron Microscope at the UFPR Electronic Microscopy Center. The spectra obtained in the PL measurements reveal structures in the region of low wavelengths that can be attributed to the cerium oxide gap, in addition to the presence of large defect bands in the visible and infrared region of the spectrum. These bands are attributed to oxygen vacancies according to the literature, and their defect aspect was confirmed through PL measurements as a function of the 476 nm laser power. The spectra obtained by the CL measurements were displaced to regions of greater energy, due to the electron beam favoring the excitation of more energetic states linked to the CeO<sub>2</sub> band structure, since both the beam energy and its quantum efficiency are greater than using light excitation. However, it was possible to observe a correlation between the two techniques, so that one is complementary to the other. After characterization, it was not possible to establish a clear correlation between the calcination temperature of the samples and variations in their optical properties.

Keywords: Cerium Oxide. Nanowires. Optical Properties.



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>9</b>
1.1	JUSTIFICATIVA .....	10
1.2	OBJETIVOS .....	12
1.2.1	Objetivo geral .....	12
1.2.2	Objetivos específicos.....	12
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO .....</b>	<b>13</b>
2.1	ÓXIDO DE CÉRIO.....	13
2.2	ELECTROSPINNING .....	15
2.3	LUMINESCÊNCIA .....	18
2.3.1	Fotoluminescência de Filmes Finos de CeO <sub>2</sub> .....	23
2.4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	28
2.4.1	Espectroscopia de Fotoluminescência.....	28
2.4.2	Espectroscopia de Catodoluminescência .....	30
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>32</b>
3.1	AMOSTRAS .....	32
3.2	ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA.....	34
3.3	ESPECTROSCOPIA DE CATODOLUMINESCÊNCIA .....	35
<b>4</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>36</b>
4.1	MONTAGEM DA TÉCNICA DE FOTOLUMINESCÊNCIA .....	36
4.1.1	Escolha do porta-amostras.....	38
4.2	FOTOLUMINESCÊNCIA .....	41
4.2.1	Medidas em função da potência do laser .....	54
4.3	CATODOLUMINESCÊNCIA .....	59
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>65</b>
5.1	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	66
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>67</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, materiais classificados como óxidos, em especial, os baseados em metais de transição, têm sido pesquisados em larga escala devido ao seu grande número de propriedades físicas de interesse tecnológico, tais quais o ferromagnetismo, a supercondutividade, a ferroeletricidade, comportamentos isolante, semicondutor e condutor. Estas características provêm do comportamento eletrônico fortemente correlacionado, mostrando-se muito sensíveis a estímulos externos como campos magnéticos, elétricos, estresses mecânicos, variações de temperatura e assim por diante. Assim, a busca por materiais capazes de substituir o  $\text{SiO}_2$  na microeletrônica fez com que a comunidade científica voltasse sua atenção para o campo dos óxidos semicondutores, em especial, aqueles com alta constante dielétrica, a fim de contornar os problemas como correntes de fuga e limitações em miniaturização apresentados pelos dispositivos atuais baseados em Si.

Dentre os óxidos metálicos de terras raras, o óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ), também conhecido como céria, é um dos materiais mais reportados na literatura científica, tanto em trabalhos de pesquisa básica quanto em aplicações diversas. Notoriamente, o óxido de cério em sua forma nanoestruturada tem sido vastamente pesquisado devido a suas excelentes propriedades catalíticas [1-6]. Quando comparado a suas contrapartes como por exemplo filmes finos, nanoestruturas unidimensionais de  $\text{CeO}_2$ , como nanofios, tendem a ser mais reativas, uma vez que estas nanoestruturas geralmente são sintetizadas através de processos não convencionais, o que possibilita a predominância exposição de planos cristalográficos reativos, como os planos  $\{001\}$  e  $\{110\}$ , em detrimento dos planos estáveis  $\{111\}$  presente em nanopartículas [7-11].

Uma fascinante aplicação de nanofios de óxido de cério é a sua utilização em anodos de células de combustível de óxidos sólidos (SOFC) [12-15]. Uma célula de combustível de óxido sólido é um dispositivo de conversão de energia de alta eficiência, sendo ainda amigável ao meio ambiente. Entretanto, as células de combustível de óxido sólido tradicionais, que utilizam eletrólito de zircônia estabilizada com ítrio (YSZ), necessitam operar em temperaturas acima de  $800^\circ\text{C}$  devido à baixa condutividade dos eletrólitos e à baixa atividade catalítica dos eletrodos. Nestas temperaturas elevadas, muitos materiais não são estáveis, o que torna necessário o emprego de materiais com maior condutividade e/ou maior

atividade catalítica que sejam capazes de operar a temperaturas menores. Nesse contexto, a cérta nanoestruturada tem sido utilizada em eletrodos de células de combustível de óxido sólido de temperaturas intermediárias (IT-SOFC), devido a suas propriedades únicas de condução e catálise a temperaturas na faixa de 500-800 °C.

Outra interessante aplicação de nanofios de  $\text{CeO}_2$  digna de ser citada é em sensores de gases. Especialmente quando combinados com nanocristais de Pt, Au, Pd, dentre outros, os nanofios de óxido de cério são capazes de reduzir gases como CO e  $\text{H}_2\text{S}$ , que reagem com o oxigênio adsorvido em sua superfície [16-18].

Apesar de possuir uma vasta literatura acerca de suas propriedades, métodos de síntese e aplicações, a cérta nanoestruturada ainda carece de pesquisas sobre suas propriedades ópticas [19,20]. De modo geral, os óxidos de terras raras desempenham papel importante em dispositivos cintiladores e displays, bem como em equipamentos nas áreas biológicas. No entanto, o uso do dióxido de cério em dispositivos luminescentes é limitado devido à sua pouca luminescência [21]. Portanto, compreender os processos ópticos do óxido de cério, bem como melhorar as características de emissão da cérta nanoestruturada é de fundamental importância para o desenvolvimento de futuras aplicações deste material em dispositivos.

## 1.1 JUSTIFICATIVA

Apesar do óxido de cério ser um material já muito estudado e reportado na literatura, artigos que tratam exclusivamente de suas propriedades ópticas ainda são escassos. A maioria das publicações acerca deste material, tanto antigas, quanto recentes, focam nas suas aplicações em catálise, como mostram os trabalhos recentes de Bellardita et al. [22], que explorou as propriedades fotocatalíticas da ceria na degradação de componentes nocivos no ar e na água; Subramanyam et al. [23], que estudou o efeito da dopagem do  $\text{CeO}_2$  com metais de transição em suas propriedades magnéticas e fotocatalíticas. Assim como estes, é possível encontrar inúmeros trabalhos na literatura, tratando de diversas aplicações da ceria.

No entanto, trabalhos com caráter de pesquisa de base, com enfoque exclusivo nas propriedades ópticas do  $\text{CeO}_2$  ainda são escassos, sendo que, os trabalhos encontrados após diversas buscas bibliográficas tratam de analisar as propriedades ópticas da ceria na forma de nanopartículas e de filmes finos, de modo que não se encontrou nenhum trabalho que estudou estas propriedades com o material na forma de nanofios.

Dentre os trabalhos encontrados nas pesquisas bibliográficas, consideram-se relevantes para esta pesquisa os resultados de Mochizuki et al. [24, 25], que estudou a fotoluminescência da ceria em estado de bulk, filmes finos e nanocristais; Masalov et al. [26], que estudou a formação de centros de luminescência em nanocristais de  $\text{CeO}_2$ ; Seminko et al. [27], que reportou sobre a relação de centros de luminescência em nanocristais de ceria com defeitos em sua estrutura cristalina; e mais recentemente, o trabalho de Desouky et al. [28] relatou a influência da temperatura de calcinação nas propriedades luminescentes de filmes finos de ceria nanocristalinos.

Além destes trabalhos, a tese de doutorado da ex – aluna de nosso grupo de pesquisa, Ana Lúcia Ferreira, abordou as propriedades ópticas e magnéticas de materiais de interesse para a área de Spintrônica [29], sendo um destes materiais o  $\text{CeO}_2$ . Neste trabalho a autora estudou filmes finos de óxido de cério produzidas a partir dos precursores cloreto de cério e acetato de cério, sendo que foram analisadas diferentes concentrações destes precursores. As amostras passaram por tratamento térmico a temperaturas de 330 °C e 600 °C com tempos de duração de 1 hora e 4 horas.

Nas medidas de fotoluminescência (PL) destes filmes finos, a autora pode constatar tanto contribuições associadas ao *gap* do óxido de cério por volta de 3 eV, e também contribuições associadas a formação de bandas de defeito na região do visível. Mais detalhes deste trabalho serão apresentados na seção 2.3.1 desta dissertação.

Desta forma, este trabalho de pesquisa pretende dar continuidade aos estudos de nosso grupo de pesquisa e suprir a carência de estudos sobre as propriedades ópticas do  $\text{CeO}_2$ , quando este se encontra na forma de nanofios.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo geral

O objetivo fundamental deste trabalho é caracterizar as propriedades ópticas de amostras de nanofios de  $\text{CeO}_2$  produzidas por electrospinning em nosso grupo de pesquisa, através das técnicas de espectroscopia de fotoluminescência e catodoluminescência, verificando ainda se há variações na resposta óptica do material devido à temperatura de calcinação das amostras.

### 1.2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Montar a técnica de fotoluminescência no UV;
- Realizar medidas de fotoluminescência no UV-Vísivel;
- Realizar medidas de catodoluminescência;
- Correlacionar os resultados das técnicas de fotoluminescência e catodoluminescência;
- Analisar o efeito do tratamento térmico na resposta óptica do material.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO

Neste capítulo será apresentada a fundamentação teórica para a realização deste trabalho, abordando os aspectos do óxido de cério, a técnica de síntese de nanofios por electrospinning, o fenômeno da luminescência e também as técnicas de espectroscopia de fotoluminescência e catodoluminescência, que foram utilizadas para a caracterização óptica das amostras.

### 2.1 ÓXIDO DE CÉRIO

O cério é um metal de transição interna, da série dos lantanídeos, de número atômico 58. É o elemento químico dos chamados terras raras mais abundante no planeta [29]. A configuração eletrônica do cério corresponde a de um gás nobre (caroço de xenônio), com elétrons distribuídos nos níveis  $4f^2$  e  $6s^2$  e apresenta fases de oxidação em  $Ce^{+3}$  e  $Ce^{+4}$  [29]. Devido a possuir um grande número atômico, o cério tem um grande raio iônico, que aliada à grande eletroafinidade do oxigênio  $O^{-2}$ , faz com que surjam diferentes estequiometrias possíveis para o óxido de cério, com distintas fases cristalinas [30].

Considerando os possíveis estados de oxidação para o Ce (III e IV), as possíveis composições estáveis do óxido de cério são o  $Ce_2O_3$  e  $CeO_2$ , respectivamente. As possíveis estruturas cristalinas para os óxidos de cério estão representadas na figura 2.1.

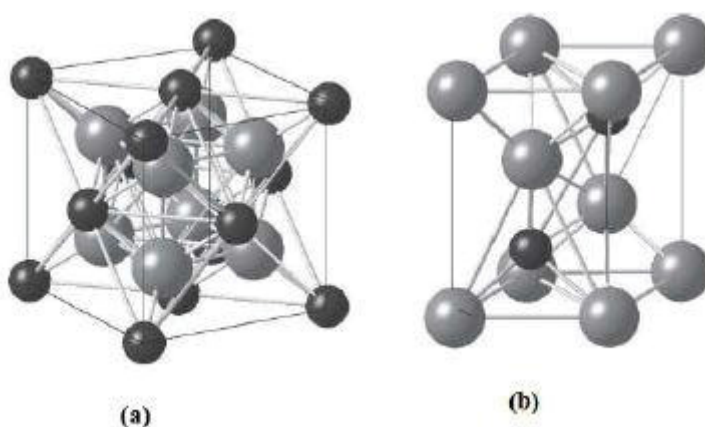


Figura 2.1: Estruturas cristalinas da (a) rede cúbica fluorita do  $CeO_2$  e (b) rede hexagonal do  $Ce_2O_3$ . Átomos de Ce e O são mostrados como esferas pretas e cinzas, respectivamente [31].

A fase mais estável e comum do óxido de cério é o  $\text{CeO}_2$ , comumente chamada de céria. A céria faz parte dos materiais denominados óxidos semicondutores, possuindo um *band-gap* largo (3,0 a 3,3 eV), alta constante dielétrica ( $\sim 26$ ), alto índice de refração (entre 1,6 e 2,4) e constante de rede similar à do silício ( $a = 0,541 \text{ nm}$ ), além de possuir alta estabilidade térmica e química [32].

Nos últimos anos, tem sido realizado um esforço enorme por parte da comunidade científica para o desenvolvimento de novas rotas sintéticas para a produção da céria nanoestruturada, devido ao seu grande potencial de aplicações em dispositivos capacitores de alta capacidade de armazenamento, camadas de *buffer* para condutores, células de combustível, materiais de polimento, bloqueadores de radiação ultravioleta (UV) e dispositivos ópticos [32-39].

A céria também tem sido muito estudada devido à sua capacidade de armazenar, transportar e liberar íons de oxigênio, dado tratamento térmico adequado. Esta característica é amplamente explorada para aplicações na área de catálise [40-42].

No âmbito de pesquisa básica, a céria parece ser um laboratório interessante para a investigação do papel de defeitos pontuais, como vacâncias de oxigênio, nas propriedades deste material, haja visto que tanto propriedades ferromagnéticas, quanto propriedades luminescentes, tem sido atribuídas à presença destas vacâncias em sua estrutura cristalina [43-46].

## 2.2 ELECTROSPINNING

A técnica de deposição por *electrospinning* torna possível a produção de fios, hastes e bastões poliméricos com diâmetros que variam desde a escala sub-micrométrica, até a escala nanométrica, por meio da utilização de um intenso campo eletrostático. Graças à sua simplicidade e ao seu desenvolvimento durante os últimos anos, a técnica de *electrospinning* pode ser facilmente empregada em laboratórios, e escalonada para aplicações e processos industriais [47-49].

Ela pode ser considerada uma variante da técnica de *electrospraying*, uma vez que ambas utilizam uma fonte de alta tensão para induzir a formação de um jato líquido. Em *electrospraying*, pequenas gotículas ou partículas são formadas como resultado do rompimento do jato eletrificado enquanto no *electrospinning*, uma fibra sólida é formada a partir do estiramento da solução polimérica sob ação do potencial eletrostático [50].

Uma montagem típica para a técnica de *electrospinning* consiste de 3 aparatos principais: uma seringa ou capilar com abertura de pequeno diâmetro; uma fonte de alta tensão; e um alvo metálico para a coleta/deposição.

Há basicamente dois esquemas de montagem para a técnica de *electrospinning*: montagem vertical e montagem horizontal. O processo de síntese de nanoestruturas é bastante simples, e consiste na utilização de uma solução polimérica armazenada em uma seringa, e dois eletrodos ligados a uma fonte de alta tensão, responsáveis por fornecer um campo eletrostático da ordem de kV/cm entre a ponta de seringa e o alvo de deposição [32]. Na figura 2.2 é possível observar o processo de deposição por *electrospinning*. Conforme é aplicada a diferença de potencial elétrico entre os eletrodos, a solução polimérica tem suas moléculas ionizadas, o que propicia uma forte atração columbiana responsável por deslocar e direcionar a solução até o alvo de deposição sob a forma de um jato. Devido a instabilidades hidrodinâmicas resultantes das cargas elétricas da solução e da falta de homogeneidade do campo elétrico, o jato resultante é torcido, realizando um movimento do tipo chicote até chegar ao anteparo. Durante o trajeto, o solvente é evaporado, resultando na deposição de um fio nanométrico sólido sob o anteparo aterrado [32,51,52].



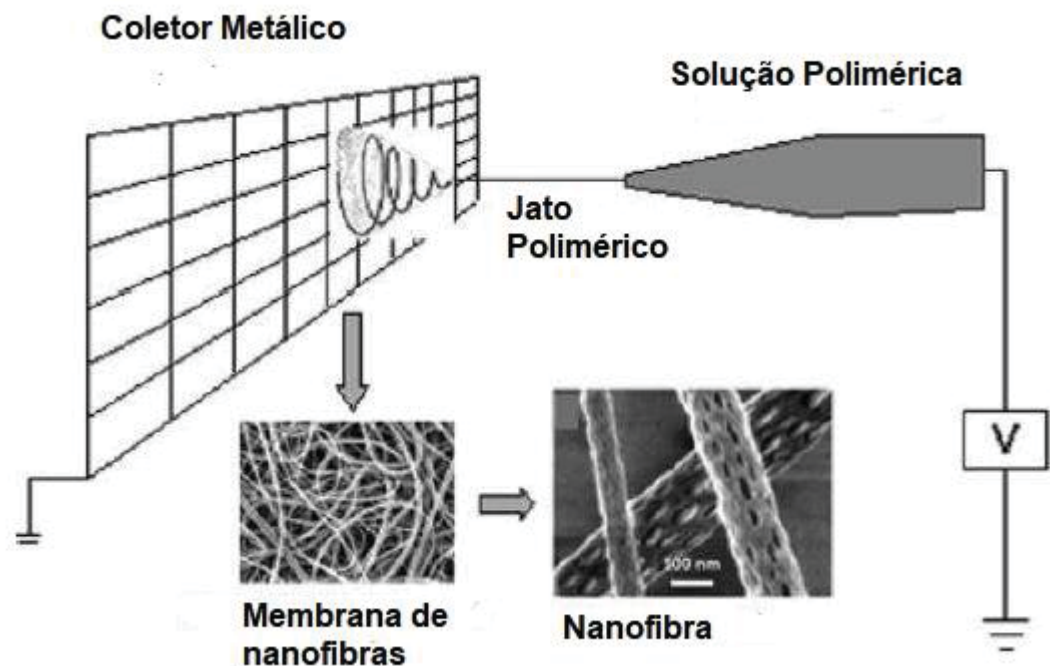


Figura 2.2: Processo de deposição por *electrospinning* [50].

Mesmo sendo uma técnica relativamente simples, o *electrospinning* mostra-se muito sensível aos seus parâmetros de utilização, de modo que mudanças sutis podem resultar em variações na morfologia e funcionalidade das nanoestruturas depositadas [53,54]. Dentre estes parâmetros, podemos citar solução polimérica, as condições do processo de deposição e as condições ambientais.

As características da solução polimérica, como massa molecular do polímero, viscosidade, tensão superficial, condutividade elétrica e efeito dielétrico do solvente influenciam diretamente na maneira de como o jato da solução polimérica irá se formar e se propagar até o alvo de deposição, mantendo-se estável e coeso durante a aplicação do campo elétrico [32, 55-57].

Dentre as condições do processo que podem ser alteradas no *electrospinning*, podemos citar a diferença de potencial, a taxa de deposição, o diâmetro da agulha, a distância entre a agulha da seringa e o alvo e o material do alvo. A tensão elétrica é crucial para a técnica, pois ela origina o campo elétrico cuja intensidade e forma fazem com que a solução polimérica rompa sua tensão superficial e viaje da seringa até o alvo. Além disso, a tensão pode influenciar na morfologia e no grau de cristalinidade das fibras obtidas, uma vez que o campo eletrostático poderá orientar as moléculas da solução. Portanto, quanto maior o tempo de voo, maior será o tempo para que as moléculas se orientem e aumentem a

cristalidade do material resultante [58,59]. A taxa de deposição, a distância ao alvo e o diâmetro da agulha influenciam na espessura e morfologia das fibras obtidas, bem como no tempo de voo da solução e na taxa de evaporação do solvente, que deve ser suficiente para que o mesmo evapore e evite que as fibras se fundam [32].

Efeitos das condições ambientais, como temperatura e umidade também são relevantes para a execução da técnica, pois o aumento da temperatura ambiente pode tanto aumentar a evaporação do solvente, como também diminuir a viscosidade da solução polimérica; a umidade relativa, se for elevada, poderá ocasionar a condensação da água na superfície das fibras, ao passo uma umidade muito baixa poderá aumentar a taxa de evaporação de um solvente volátil [32].

Dentre os trabalhos recentes envolvendo a técnica de *electrospinning*, podemos citar os trabalhos de Shahriar e colaboradores [60], que avaliou o uso de nanofibras sintetizadas por *electrospinning* para *delivery* de fármacos terapêuticos; o trabalho de Zhang e colaboradores [61], que mostrou o potencial de aplicação de nanofibras feitas por *electrospinning* para a aplicação em embalagens de alimentos ativas; e o trabalho de Yu e colaboradores [62], que mostrou como é possível gerar nanoestruturas complexas com a técnica de *electrospinning* utilizando mais de um fluido simultaneamente.

## 2.3 LUMINESCÊNCIA

Em ciência, a emissão de radiação eletromagnética por um material após excitação por algum estímulo energético é denominada luminescência. Existem diversos mecanismos que podem gerá-la, como a fotoluminescência, a catodoluminescência, a sonoluminescência, a quimioluminescência, a eletroluminescência, a bioluminescência, a triboluminescência e a termoluminescência. Ainda no século XIX, antes do advento da mecânica quântica, o fenômeno da luminescência foi amplamente estudado por George Stokes (1819-1903), que descobriu que a luz emitida no processo é composta por fótons de energia menores do que as energias do processo de absorção. A figura 2.3 demonstra o processo que ocorre quando a luz é emitida a partir dos átomos de um material [63].

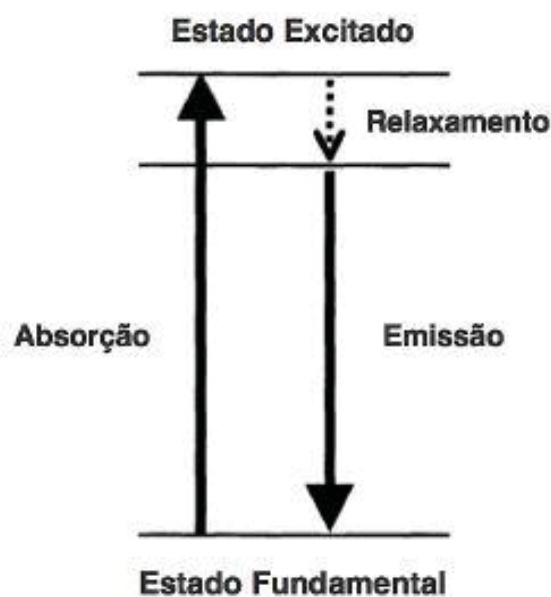


Figura 2.3: Representação do processo de absorção e emissão. Adaptado de [63].

No processo de luminescência, os átomos de um material são promovidos para um estado excitado através da absorção de fótons. Os átomos excitados relaxam para um estado intermediário, e então re-emitem fótons por emissão espontânea, retornando assim para o estado fundamental [63].

Nos dias de hoje, a partir de medidas sofisticadas, foi estabelecido que o processo de fotoluminescência pode ser dividido em três fases, de acordo com o tempo típico envolvido em cada processo [64,65]:

1. Elétrons de um material absovem a energia de fótons e são excitados para um estado mais energético ( $\sim 10^{-15}$  segundos);
2. Relaxamento vibracional de elétrons que estão no estado excitado para níveis de menor energia da banda de condução, através da geração de fônons ( $\sim 10^{-12}$  segundos);
3. Retorno dos elétrons para o estado fundamental com a emissão de fótons pelo material (fotoluminescência) ( $\sim 10^{-9}$  segundos).

A emissão espontânea de luz por átomos que se encontram no estado excitado ocorre quando elétrons retornam para um nível de energia inferior através de transições radiativas. Para determinar a taxa com que este processo ocorre, é necessário conhecer o número de átomos no estado excitado, e também fazer uso do chamado coeficiente  $A$  de Einstein, que fornece a probabilidade por unidade de tempo para que um elétron em um nível 2 decaia para o nível 1 mediante a emissão de um fóton [63]. Se um nível de energia superior tem uma população  $N$ , a taxa de emissão radiativa é dada por [63]:

$$\frac{dN}{dt} = -AN \quad (2.1)$$

Resolvendo esta equação, se obtém uma relação direta entre a população  $N$  e o tempo de vida radiativo  $\tau_R = A^{-1}$ :

$$N(t) = N(0) \exp(-At) = N(0) \exp\left(\frac{-t}{\tau_R}\right) \quad (2.2)$$

É possível constatar que a quantidade de átomos no estado excitado decai de maneira exponencial com uma constante de tempo  $\tau_R$  devido à emissão espontânea. O valor da constante de tempo para uma transição pode variar de 1 ns a alguns ms [29].

Além da emissão radiativa, existem outros mecanismos pelos quais os elétrons excitados podem retornar ao seu estado fundamental. É possível também que os elétrons dissipem sua energia na forma de calor, através da emissão de fônons. Um fônon nada mais é do que um *quantum* de vibração da estrutura cristalina de um material. Também é possível que os elétrons transfiram energia para defeitos ou impurezas, chamados também de armadilhas.

A este processo, dá-se o nome de relaxamento não radiativo. Caso estes processos de relaxamento não radiativo ocorram em uma escala de tempo menor do que os processos radiativos, o material em questão emitirá pouca luz [29].

Quando consideramos a possibilidade de processos não radiativos, a equação para a população de partículas no estado excitado é escrita da seguinte maneira:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{total} = -\frac{N}{\tau_R} - \frac{N}{\tau_{NR}} = -N\left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}\right) \quad (2.3)$$

Na equação (2.3), os dois termos do lado direito representam as taxas dos processos radiativos e não radiativos, respectivamente. Ainda,  $\tau_R$  representa o tempo de vida radiativo e  $\tau_{NR}$  representa o tempo de vida não radiativo. A partir desta equação, é possível definir a eficiência do processo de luminescência, também chamada na literatura de eficiência quântica. Para isto, basta dividir a equação (2.1) pela equação (2.3):

$$\eta_R = \frac{-AN}{-N\left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}\right)} = \frac{A}{1 + \frac{\tau_R}{\tau_{NR}}} \quad (2.4)$$

Analisando a expressão para a eficiência quântica, percebe-se que se o tempo de vida radiativo for muito maior que o tempo de vida não radiativo, o

processo possuirá uma baixa eficiência, e, portanto, irá emitir pouca luz, ao passo que, se o tempo de vida não radiativo for muito maior que o tempo de vida radiativo, a eficiência quântica se aproximará da unidade, o que significa que a máxima quantidade de luz possível será emitida [63].

Em um material semiconductor, as bandas de energia que podem ser ocupadas por elétrons são separadas por bandas proibidas, denominadas de *gaps*. A última banda ocupada por elétrons é chamada de banda de valência, enquanto a primeira banda vazia é denominada banda de condução.

No processo de fotoluminescência de um material semiconductor, um fóton de energia maior do que a energia do *gap* é capaz de promover elétrons da banda de valência para a banda de condução, deixando assim a falta de um elétron na primeira. Esse elétron faltante na banda de valência é denominada de buraco, e é tratado como sendo uma carga positiva (igual em módulo e oposta em sinal à do elétron) [29]. A interação entre o elétron promovido à banda de condução, e o buraco deixado na banda de valência pode ser energeticamente apreciável, frente à energia térmica do material, de modo que antes de ocorrer a recombinação, o par elétron-buraco forma um estado ligado, denominado de éxciton [65]. A descrição física da formação de éxcitons em um material é muito semelhante à do átomo de hidrogênio [66,67]. Os pares elétron–buraco sofrem relaxação e termalizam de maneira não radiativa até estados de menor energia. Em seguida, o par elétron-buraco se recombina, emitindo um fóton com energia menor do que a daquele absorvido, em um processo denominado recombinação elétron-buraco radiativa [68].

Ainda em se tratando de materiais semicondutores, cabe evidenciar que existem materiais que possuem *gap* direto e materiais que possuem *gap* indireto. Quando o material possui *gap* do tipo direto, conforme a figura 2.4, o par elétron-buraco retornará rapidamente ao seu estado fundamental, o que significa que os elétrons se acumulam no fundo da banda de condução antes de sofrerem a recombinação, o que favorece a probabilidade de se atingir estados excitados de maior energia [65]. Já para o caso de materiais que possuem o *gap* indireto, como na figura 2.5, os máximos da banda de valência e os mínimos da banda de condução residem em posições diferentes da zona de Brillouin. Portanto, para que haja conservação de momento, a transição dos portadores de carga deve ocorrer em conjunto com a emissão ou absorção de fônons [65].

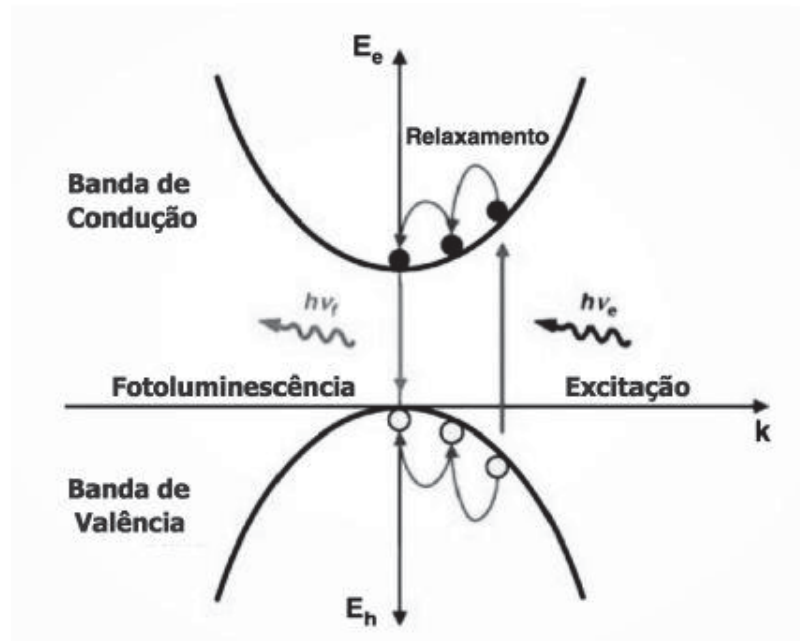


Figura 2.4: Luminescência em um semicondutor de *gap* direto [65].

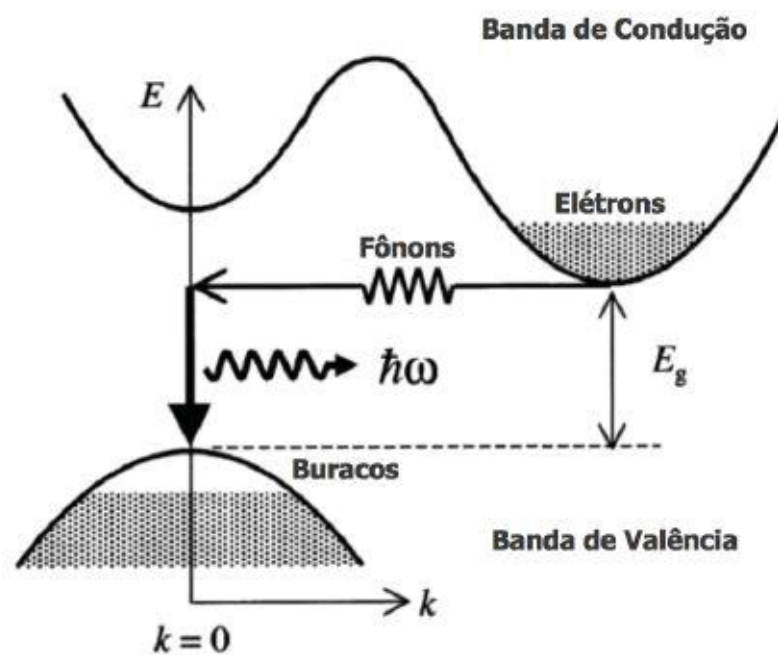


Figura 2.5: Luminescência em um semicondutor de *gap* indireto [65].

A emissão de um fóton e um fônon é caracterizada como um processo de segunda ordem, com uma probabilidade de transição pequena. O tempo de vida radiativo para o *gap* indireto é muito maior do que para transições diretas, fazendo com que a eficiência quântica deste processo seja muito baixa devido à competição com a recombinação não radiativa [29].

### 2.3.1 Fotoluminescência de Filmes Finos de $\text{CeO}_2$

Nesta seção serão apresentados alguns resultados sobre fotoluminescência de filmes finos de óxido de cério encontrados na tese da ex-aluna de nosso grupo de pesquisa, Ana Lúcia Ferreira, conforme mencionado no final da seção 1.1 desta dissertação.

Foram produzidas amostras de filmes finos por meio da utilização de 2 precursores: cloreto de cério e acetato de cério. O cloreto de cério é o precursor mais empregado na literatura quando produzindo filmes de  $\text{CeO}_2$  por spray pirólise [29]. Porém um trabalho de mestrado de outro ex-aluno de nosso grupo, Thiago Gomes da Silva, relatou a produção de filmes finos de  $\text{ZnO}$  com excelente qualidade morfológica e óptica, a partir da mesma técnica [76]. O precursor utilizado naquele trabalho foi o acetato de zinco. Desde então, nosso grupo tem optado pela utilização de acetato de cério como precursor alternativo para a produção de amostras com boa qualidade óptica, tanto para filmes finos, quanto para nanofios.

A autora produziu amostras com concentração dos precursores em 0,07 M, 0,15 M e 0,30 M. As temperaturas de calcinação durante o tratamento térmico foram de 330 °C e 600°C, com duração de 1 hora e 4 horas. Para as medidas de PL foi utilizado um laser com comprimento de onda de excitação de  $\lambda_{\text{ex}} = 325$  nm. A figura 2.6 apresenta os espectros das amostras produzidas a partir do cloreto de cério, com temperatura de tratamento térmico de 600 °C durante 4 horas.



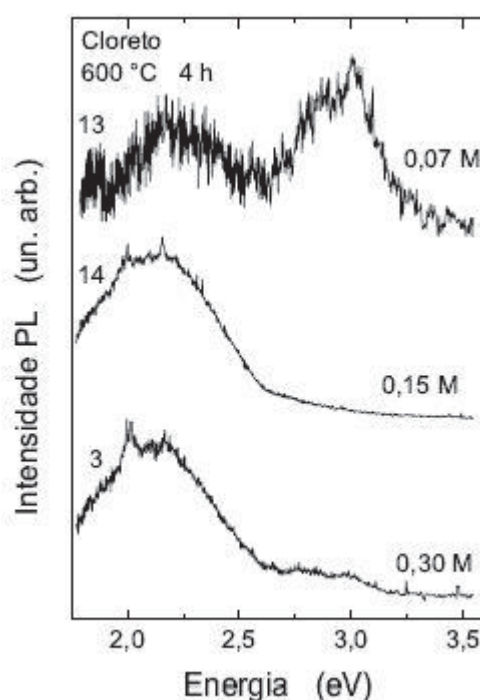


Figura 2.6: Espectros de fotoluminescência de filmes finos de  $\text{CeO}_2$  produzidos com o precursor cloreto de cério, com tratamento térmico de 600 °C durante 4 horas. Os números à esquerda dos espectros identificam as amostras. Adaptado de [29].

O espectro da amostra 3, concentração de 0,30 M, apresenta uma banda larga entre 1,77 eV e 2,70 eV e parece apresentar outra banda com intensidade bem menor na região entre 2,70 eV e 3,18 eV. A amostra 14, com concentração de 0,15 M, apresenta apenas uma banda larga entre 1,77 eV e 2,62 eV e a partir desse valor de energia o espectro é bastante suave. O espectro da amostra 13, concentração de 0,07 M, é o mais ruidoso (menos intenso) em comparação com as outras duas amostras produzidas com maior concentração, e apresenta uma banda larga na região entre 1,90 eV e 2,52 eV, com pico no amarelo em 2,17 eV, e outra banda entre 2,62 eV e 3,53 eV, com pico na região do violeta em 3,00 eV [29].

O pico em 2,17 eV tem sido observado em pós de  $\text{CeO}_2$  e também em outros pós de óxidos metálicos disponíveis comercialmente, e há sugestões na literatura que esta contribuição não é intrínseca, mas sim oriunda de um processo de luminescência que ocorre devido à existência de impurezas, principalmente íons de terras raras. Porém neste trabalho a autora não soube afirmar se tal contribuição observada ocorreu devido a tal mecanismo em particular [29].

De modo geral, o aspecto predominante nos espectros mostrados na figura 2.6 é a presença de bandas largas, que apresentam principalmente a contribuição

de defeitos. Muitos óxidos metálicos apresentam esta característica nos espectros de PL, devido à vacâncias de oxigênio, em energias entre 2,00 eV e 3,00 eV [29].

A figura 2.7 apresenta os espectros das amostras produzidas a partir do precursor acetato de cério, com temperatura de tratamento térmico de 330 °C, durante 1 hora.

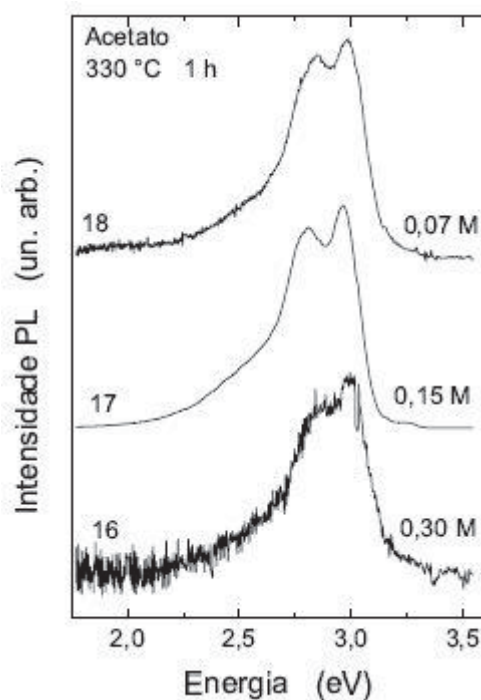


Figura 2.7: Espectros de fotoluminescência de filmes finos de  $\text{CeO}_2$  produzidos com o precursor acetato de cério, com tratamento térmico de 330 °C durante 1 hora. Os números à esquerda dos espectros identificam as amostras. Adaptado de [29].

Podemos observar na figura 2.7 que as amostras submetidas à temperatura de tratamento térmico de 330 °C, durante 1 hora, apresentaram características de bem similares em seus espectros de PL, apenas o espectro da amostra 16, de concentração de 0,30 M, é mais ruidoso do que as demais amostras por apresentar uma intensidade menor. A amostra 16 com concentração de 0,30 M apresenta um pico na região do violeta em 3,00 eV, e outro pico em 2,86 eV. A amostra 17, com concentração de 0,15 M, também apresenta essas características na mesma região, mas estes estão deslocados para energias um pouco menores, 2,97 eV e 2,80 eV, com relação à amostra 16. No caso da amostra 18, concentração de 0,07 M, o pico está localizado em 2,98 eV, com ombro em 2,85 eV [29].

Comparando estes espectros com os da figura 2.6, a autora concluiu que estas 3 amostras possuem melhor qualidade de emissão luminosa. Elas apresentam pouca (ou quase nenhuma) contribuição de bandas de defeitos em baixas energias, e mostram uma PL forte e bem definida na região do que se acredita ser o *gap* do óxido de cério [29].

A figura 2.8 apresenta os espectros de fotoluminescência de amostras de filmes finos produzidos a partir do precursor acetato de cério, com temperatura de tratamento térmico de 600 °C durante os períodos de 1 hora e 4 horas.

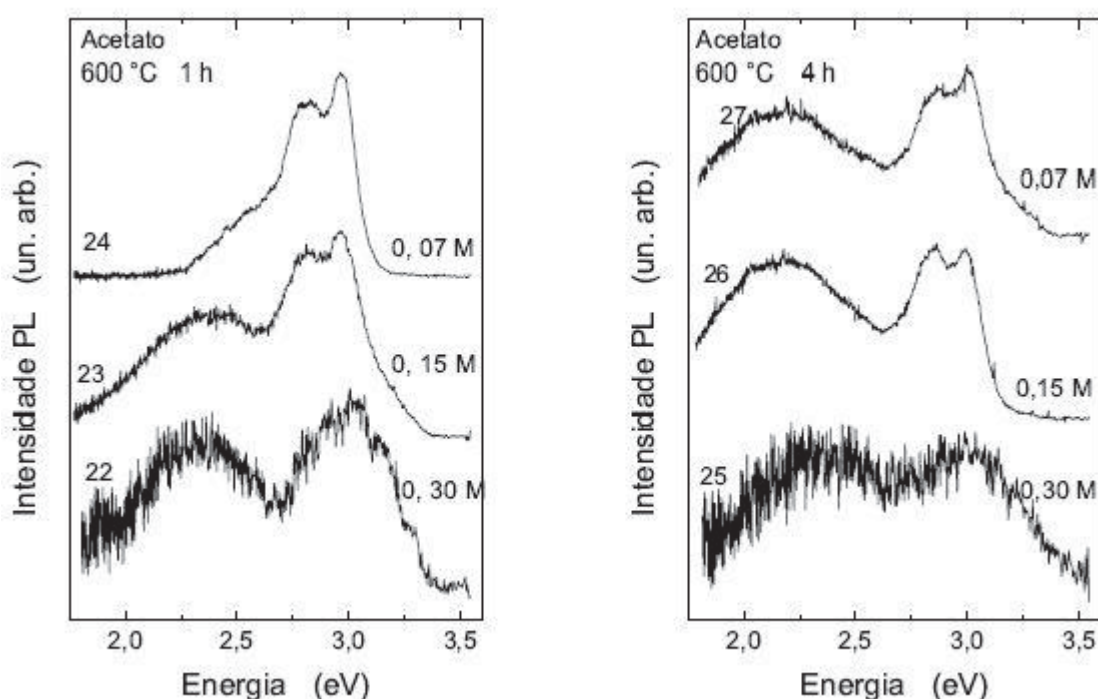


Figura 2.8: Espectros de fotoluminescência de filmes finos de  $\text{CeO}_2$  produzidos com o precursor acetato de cério, com tratamento térmico de 600 °C durante 1 hora e 4 horas. Os números à esquerda dos espectros identificam as amostras. Adaptado de [29].

Para as amostras que foram tratadas a 600 °C durante 1 hora, a região do violeta nos casos das amostras 23 e 24, com concentrações de 0,15 M e 0,07 M, respectivamente, apresentam as mesmas características: um pico em 2,97 eV, com ombro em 2,83 eV. Observa-se uma banda larga entre 1,79 eV e 2,58 eV, no caso da amostra 23. Na amostra 24 parece haver uma estrutura na região verde-azul entre 2,25 eV e 2,68 eV. A amostra 22 apresenta um espectro diferente das amostras 23 e 24: pode-se observar duas bandas largas, uma entre 1,97 eV e 2,65 eV e outra entre 2,68 eV e 3,48 eV. Comparando estas amostras com as de tempo

de tratamento térmico similar, crescidas a 330 °C (figura 2.7), observa-se que os espectros para a mais baixa concentração é similar, mas com uma aparente contribuição maior na região de 2,5 eV. À medida que a concentração aumenta, gera-se mais defeitos e a banda de baixa energia vai ganhando intensidade relativa (e a intensidade de PL cai, comparativamente). Ainda assim, a qualidade óptica das amostras obtidas a partir do acetato é superior às suas contrapartidas sintetizadas a partir de cloreto, conforme figura 2.6 [29].

Para as amostras que foram sujeitas a 4 horas de tratamento térmico a 600 °C, a região do violeta nos casos das amostras 26 e 27, com concentrações de 0,15 M e 0,07 M, respectivamente, apresentam características muito similares. Na amostra 27 nota-se um pico em 3,00 eV com ombro em 2,88 eV. Na amostra 26 tem-se dois picos, com mesma intensidade, em 2,86 eV e 3,00 eV. Em comparação com as outras duas amostras, o espectro da amostra 25 é mais ruidoso e apresenta duas bandas largas entre 1,85 eV e 2,64 eV e entre 2,64 eV e 3,50 eV. Comparando os espectros destas amostras com os da figura 2.6, observa-se que estas amostras possuem espectro de emissão luminosa com melhor relação entre a intensidade relativa entre as bandas de *gap*/defeitos, o que permitiu a autora concluir que os filmes de acetato possuem melhor qualidade de emissão óptica que os filmes fabricados a partir de cloreto de cério [29].

Assim como nas amostras produzidas a partir do cloreto de cério, nas amostras feitas a partir do acetato de cério nota-se, de maneira geral, a contribuição de defeitos em baixas energias, devido a vacâncias de oxigênio. No entanto as amostras produzidas utilizando o acetato de cério como precursor apresentam espectros com menos ruído e com bandas melhor definidas, tanto na região de defeitos, quanto na região do *gap*. Com base nestes resultados, concluiu-se que a utilização de acetato de cério como precursor do óxido de cério produz amostras mais interessante para o estudo da PL do CeO<sub>2</sub> [29].

## 2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 2.4.1 Espectroscopia de Fotoluminescência

A espectroscopia de fotoluminescência (PL – de *photoluminescence*), é uma excelente e versátil técnica de caracterização que permite o estudo das propriedades ópticas e eletrônicas de materiais semicondutores orgânicos e inorgânicos. Trata-se de uma técnica não destrutiva, que pode facilmente ser implementada em uma montagem aberta sobre uma bancada óptica, e que permite a obtenção de informações a respeito da energia do *gap* do material, bem como analisar a presença de defeitos impurezas no mesmo [69]. Em uma medida de PL, o sinal detectado pode resultar de uma variedade de processos, como recombinação banda-banda, defeitos intrínsecos, impurezas de dopantes, e outros defeitos extrínsecos, como por exemplo, efeitos térmicos [70].

Geralmente, experimentos de PL são realizados em função da temperatura e em função da potência de excitação do laser, de modo que seja possível evidenciar e diferenciar os vários processos de recombinação atuantes no material analisado [71]. Transições em níveis localizados, como impurezas, apresentam emissão praticamente independente da temperatura, ao passo que transições que envolvem recombinações eletrônicas interbanda apresentam deslocamento para menores energias de acordo com o aumento da temperatura [69].

A realização de uma medida de PL pode ser feita tanto em equipamentos de bancada quanto em uma montagem experimental aberta. A figura 2.9 ilustra um arranjo típico para um experimento de espectroscopia de fotoluminescência. A técnica consiste na utilização de um laser que é responsável por excitar a amostra, que por sua vez, pode ou não estar em um criostato. A partir do momento em que a amostra é excitada, esta passa a emitir um sinal de PL (luz), o qual é colimado por um conjunto de lentes até a fenda do espectrômetro. Antes de entrar no espectrômetro, o sinal deve passar por um filtro para eliminar o espalhamento Rayleigh que o acompanha, que nada mais é do que a luz espalhada na amostra e que possui o mesmo comprimento de onda do laser.

No interior do espectrômetro, o sinal passa por um monocromador, que seleciona os comprimentos de onda a serem transmitidos ao detector. O detector pode ser constituído por uma fotomultiplicadora ou por um CCD (*Charged Coupled*

*Device*), que são dispositivos capazes de converter o sinal luminoso em um sinal elétrico, que então é transmitido a um computador para que se possa analisar e gravar os dados [65].

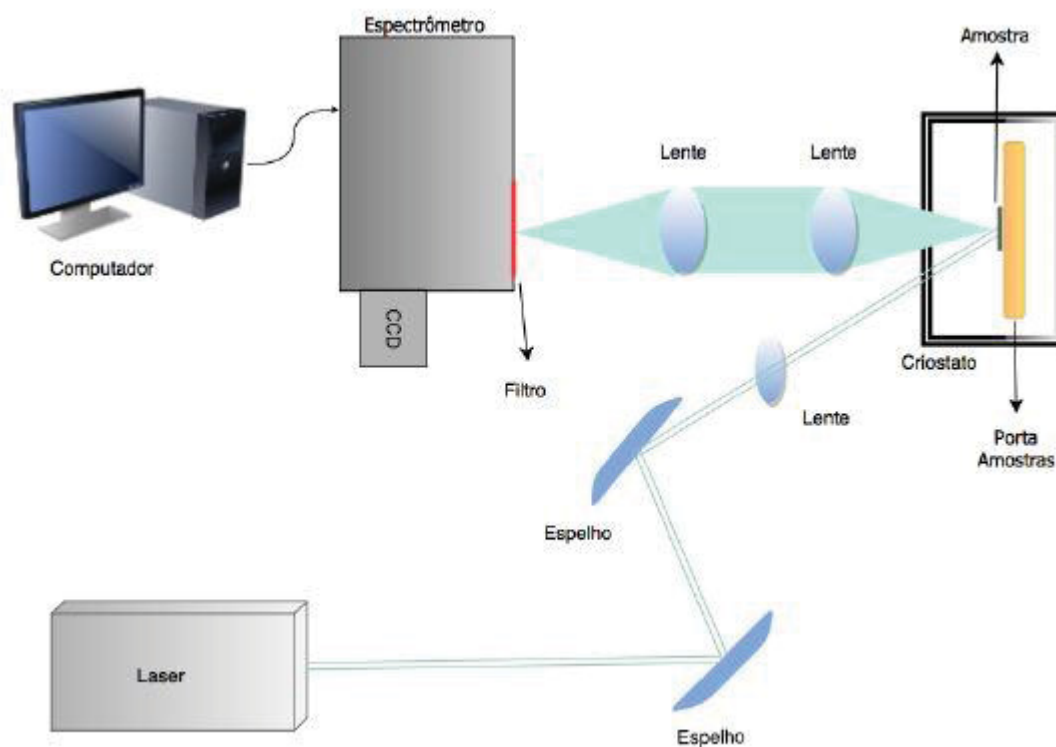


Figura 2.9: Arranjo experimental para a espectroscopia de fotoluminescência. Adaptado de [65].

### 2.4.2 Espectroscopia de Catodoluminescência

Catodoluminescência (CL) é a emissão de fótons com energias variando de 1 eV a 5 eV (luz infra-vermelha, visível e ultra-violeta) como resultado do espalhamento inelástico de um feixe de elétrons de alta energia em um material [72]. A figura 2.10 ilustra a região do espectro contemplada pelo sinal de CL.

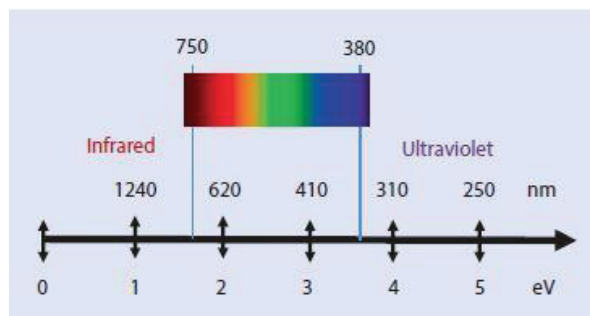


Figura 2.10: Intervalo de energias e seus respectivos comprimentos de onda obtidos na CL [72].

A espectroscopia de catodoluminescência é uma técnica comumente acoplada em microscópios eletrônicos de varredura (MEV), pois o seu feixe de elétrons, ao interagir com a amostra, gera uma série de sinais diferentes, dentre eles, o sinal de catodoluminescência, que tem sua origem no fundo do garrafão de interação, conforme mostra a figura 2.11.

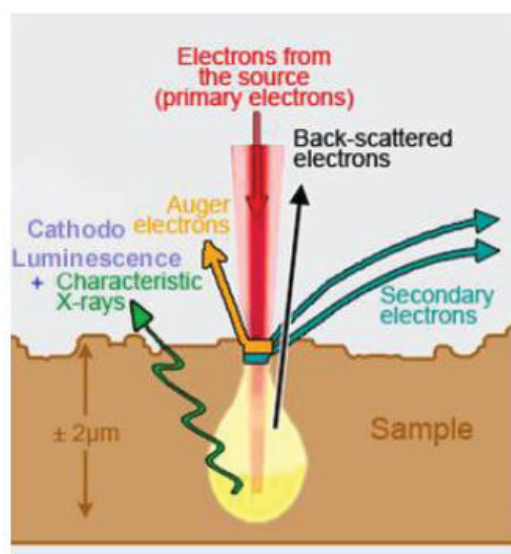


Figura 2.11: Interação entre o feixe de elétrons do MEV e a superfície da amostra. A região em amarelo é denominada garrafão de interação. Diferentes sinais provêm de profundidades diferentes [73].



De modo geral, o mecanismo que leva à emissão de fótons em sólidos é similar para diferentes tipos de energia de excitação, portanto a catodoluminescência pode ser comparada com outros fenômenos de luminescência, como a fotoluminescência. No entanto, diferenças associadas a detalhes do processo de excitação podem surgir. A excitação por um feixe de elétrons geralmente promove a emissão de todos os mecanismos de luminescência presentes no material. Centro de excitação-desexcitação podem ser excitados, por exemplo, por colisões diretas ou por transferência de energia via ressonância de algum coativador. A emissão de fotoluminescência está fortemente atrelada à energia de excitação de fótons  $h\nu$ , que pode ser usada para excitação seletiva de algum processo particular de emissão. Por outro lado, a análise de materiais por catodoluminescência pode fornecer informações resolvidas em profundidade, conforme se varia a energia do feixe de elétrons [73].

A excitação por feixe de elétrons promove taxas de geração de portadores com ordens de magnitude maiores do que uma excitação óptica típica. Este fato torna-se vantajoso no estudo de materiais com *band-gap* largo, como o diamante. De modo geral, pode-se utilizar elétrons com energias de até 100 keV sem causar danos na amostra.

A eficiência quântica da catodoluminescência (número de fótons de CL/ número de elétrons incidentes) é aproximadamente  $10^3$ , sendo essa uma de suas principais vantagens sobre a fotoluminescência, haja visto que a eficiência quântica máxima para a PL (número de fótons de PL/ número de fótons incidentes) é 1 [74].

A análise de materiais por catodoluminescência permite a obtenção de diversas informações como concentração e distribuição de centros luminescentes em uma amostra, determinação da composição de materiais compostos, determinação de propriedades eletrônicas, e a concentração e distribuição de defeitos no material [73].



### 3 METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentadas informações sobre as amostras analisadas nesta dissertação, bem como a metodologia experimental adotada para a realização das medidas de caracterização de suas propriedades ópticas.

#### 3.1 AMOSTRAS

As amostras utilizadas neste trabalho foram crescidas e devidamente caracterizadas pelo ex-aluno do Grupo de Propriedades Ópticas, Eletrônicas e Fotônica, Renato Fernando Caron. Para sintetizar as amostras, utilizou-se como precursor o acetato de cério, que foi solubilizado em polivinil-álcool, e depositado na forma de fibras através da técnica de electrospinning. Em seguida, realizou-se um tratamento térmico adequado para obter a pirólise do precursor e consequente formação do  $\text{CeO}_2$  na forma de filamentos. O tratamento térmico foi realizado em temperaturas diferentes para avaliar a influência desse parâmetro nas características físicas e químicas dos nanofios gerados. No trabalho de Caron [32], as amostras foram caracterizadas por difração de raios X, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura. Nesta última, pode-se constatar que os diâmetros médios dos fios obtidos variaram de  $(18 \pm 5) \times 10$  a  $(20 \pm 5) \times 10$  nanômetros.

Nesta pesquisa, foram analisadas 7 amostras, com temperaturas de calcinação de 350 °C, 450 °C, 550 °C, 650 °C, 750 °C, 850 °C e 950 °C, respectivamente. Na figuras 3.1 e 3.2 apresentam-se imagens das amostras obtidas por de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com aumentos de 1.000 vezes e 10.000 vezes, respectivamente, nas quais é possível contemplar morfologia geral das amostras.

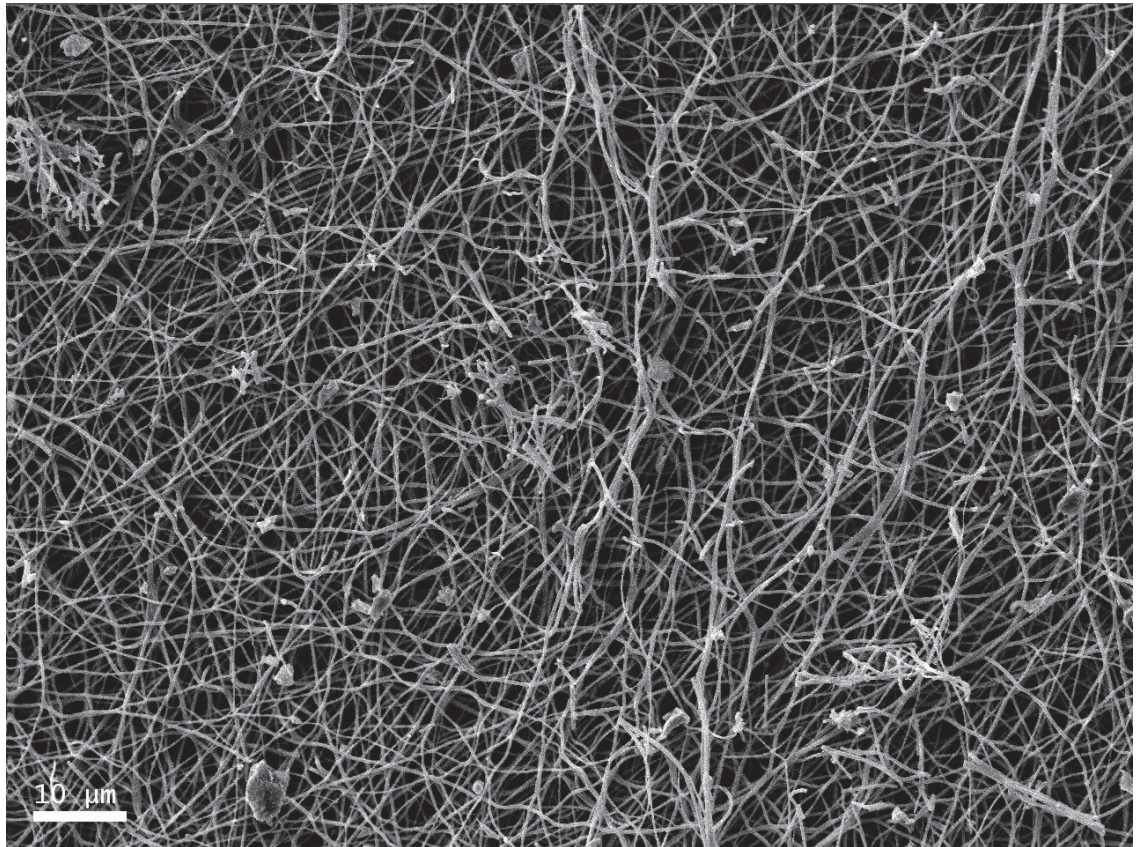


Figura 3.1: Nanofios de CeO<sub>2</sub>. Imagem de MEV, 1.000x. Fonte: O autor.

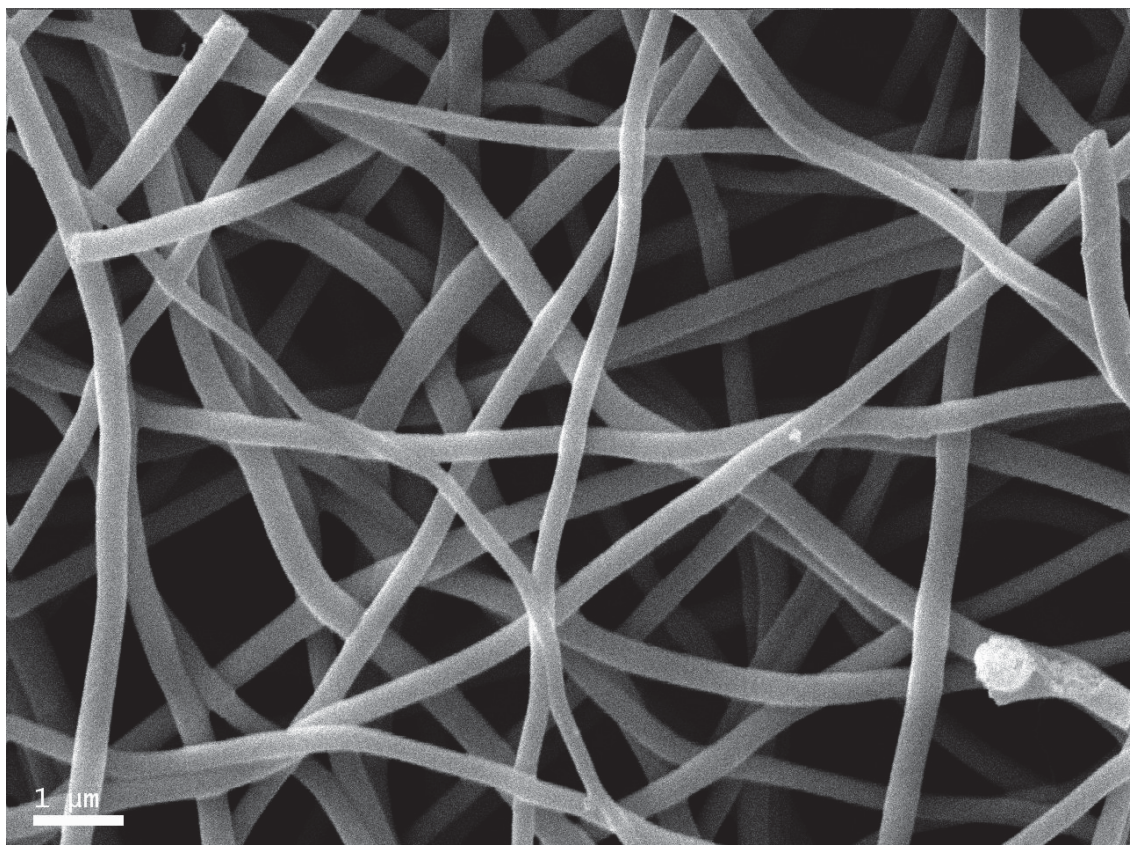


Figura 3.2: Nanofios de CeO<sub>2</sub>. Imagem de MEV, 10.000x. Fonte: O autor.



### 3.2 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA

Para a realização das medidas de fotoluminescência nas amostras, optou-se por utilizar uma montagem aberta em bancada óptica, de modo a permitir maior controle e manipulação dos parâmetros do sistema. A técnica foi montada nas dependências do Laboratório de Propriedades Ópticas, do departamento de Física da Universidade Federal do Paraná. Como fontes de excitação, utilizou-se um laser operando na faixa do Ultra-Violeta (UV), com comprimento de onda de 266 nm, e também um laser operando na faixa visível do espectro, com comprimento de onda de 476 nm (Azul). Vale ressaltar que a técnica de espectroscopia de fotoluminescência operando no UV jamais havia sido montada em nosso laboratório, de modo que sua implementação foi parte do projeto de mestrado.

Foi utilizado o espectrômetro da marca Andor, com 30 cm, f/4, com CCD iDus. O espectrômetro possui uma rede de difração de 600 l/mm, com blaze para 1000 nm, e duas redes holográficas de 2400 l/mm para a região do UV-Vis.

As medidas foram realizadas de maneira sistemática à temperatura ambiente, visando obter o espectro de emissão das amostras no intervalo de 300 nm a 1100 nm.

Também foram realizadas medidas variando a potência do laser de excitação de 476 nm. As potências utilizadas foram de 100  $\mu$ W, 500  $\mu$ W, 5 mW e 50 mW.

Foram feitos ajustes gaussianos nos espectros obtidos, de modo a obter informações mais completas sobre as contribuições presentes no processo de emissão, análise das posições dos picos e largura média das curvas. A utilização de curvas gaussianas se deve ao fato de que para casos policristalinos, casos com muita desordem ou mesmo com rugosidade nas interfaces, em se tratando de materiais semicondutores, a gaussiana representa melhor os dados experimentais do que outras curvas.

### 3.3 ESPECTROSCOPIA DE CATODOLUMINESCÊNCIA

As medidas de Catodoluminescência foram realizadas nas dependências do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná. O equipamento utilizado foi o Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM 6360-LV. Este instrumento possui resolução de 3 nm e permite magnificações de até 300 mil vezes. O detector que faz a captura do sinal de CL é da marca Gatan, e permite a obtenção de espectros entre 165 e 930 nm.

Para a realização das medidas, as amostras foram metalizadas com ouro, durante 5 segundos, em uma metalizadora operando com 30 mA. A operação do Microscópio foi feita pelo técnico do CME Deonir Augustini.

Os espectros obtidos na CL também foram ajustados por meio de gaussianas.

## 4 RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os principais resultados deste trabalho de pesquisa. Primeiramente, será apresentada uma descrição da montagem da técnica e discutidos os desafios de se realizar as medidas de fotoluminescência no UV, em especial, a dificuldade em selecionar um porta-amstras. Em seguida, serão apresentados os resultados de fotoluminescência para as amostras utilizando energias de excitação na faixa do UV ( $\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$ ) e visível ( $\lambda_{\text{ex}} = 476 \text{ nm}$ ). Por fim, serão apresentados os resultados para as medidas de catodoluminescência, junto às considerações finais.

### 4.1 MONTAGEM DA TÉCNICA DE FOTOLUMINESCÊNCIA

Um dos objetivos desta dissertação de mestrado foi realizar a montagem da técnica de fotoluminescência no UV, a qual nunca havia sido montada no Laboratório de Propriedades Ópticas do departamento de Física da UFPR. Durante este processo, vários desafios foram enfrentados, como por exemplo, definir qual o layout (posição de espelhos e lentes) se adequa melhor para o experimento, dada a disposição espacial dos equipamentos na bancada óptica do laboratório; definir quais os espelhos, lentes e demais acessórios seriam utilizados; verificar se o posição do filtro passa baixa, localizado imediatamente antes da fenda do espectrômetro, tem alguma influência relevante no espectro medido; e selecionar um porta-amstras adequado para realizar as medições.

Na figura 4.1 é apresentado um diagrama esquemático da montagem experimental da técnica de espectroscopia de fotoluminescência implementada sobre a bancada óptica do Laboratório de Propriedades Ópticas do departamento de Física da UFPR. Optou-se por uma montagem na vertical da técnica por questão de adequação às condições físicas das amostras em estudo. Apesar de serem mecanicamente estáveis, as amostras requerem manuseio cuidadoso devido à sua tendência a esfarelar-se, tornando muito difícil a implementação do arranjo horizontal da técnica, que é comumente utilizado.

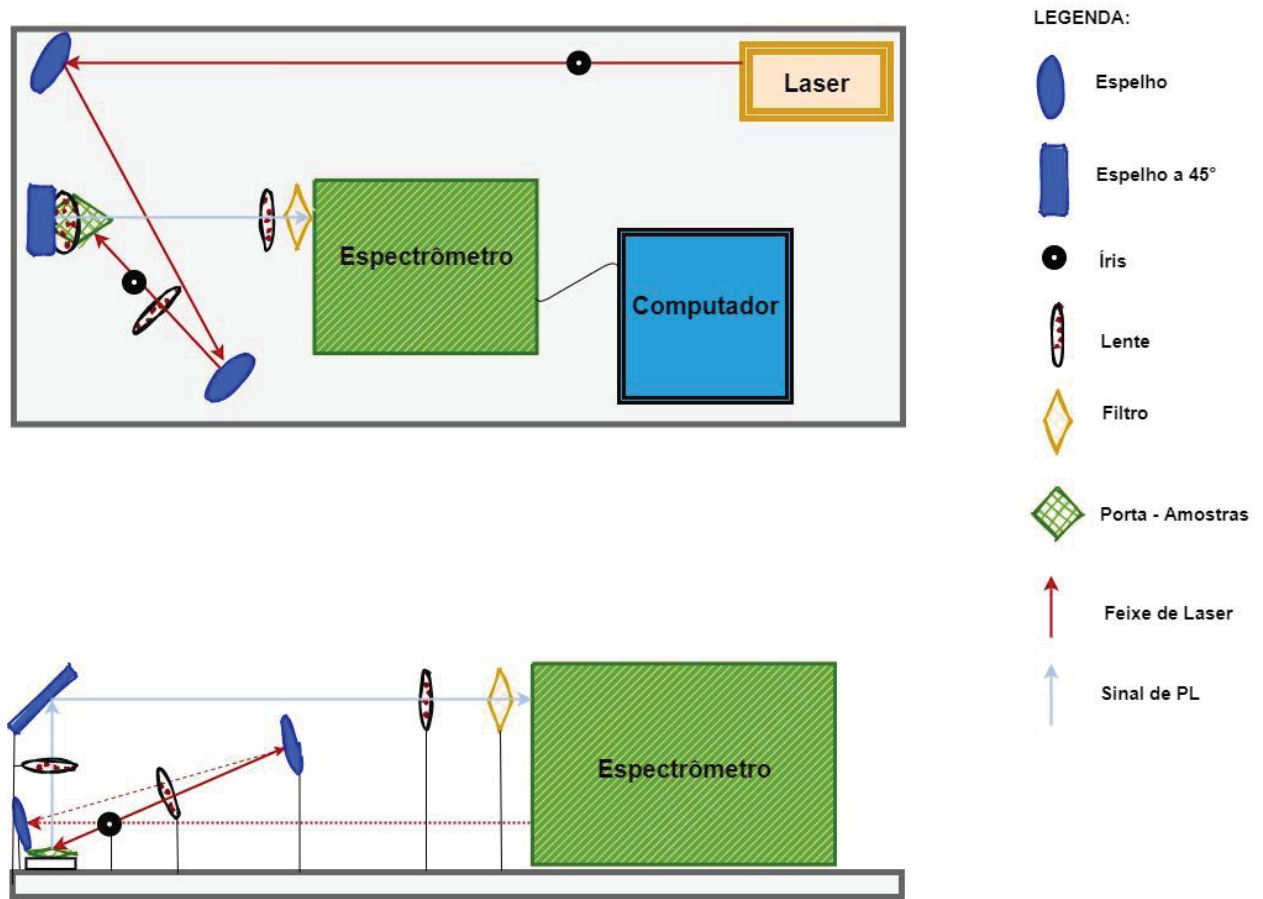


Figura 4.1: Diagrama esquemático da montagem experimental da técnica de PL. Na parte de cima da figura está representada uma vista superior da montagem da técnica em bancada. Na parte de baixo da figura está representada a vista frontal da montagem da técnica.

O feixe parte do laser, localizado na extremidade da bancada, e passa primeiramente por uma íris. A íris é um aparato que possui um orifício de diâmetro variável cujo objetivo é reduzir o tamanho do feixe. Logo após, o feixe incide sobre dois espelhos responsáveis por direcioná-lo sobre a amostra. Antes de incidir sobre a amostra, a qual repousa sobre o porta-amostras, o feixe passa por uma lente, que o focaliza sobre a amostra, e por mais uma íris, a qual reduz ainda mais o seu tamanho. Vale ressaltar que os espelhos utilizados são feitos de alumínio e as lentes são feitas de quartzo, materiais que são adequados para se trabalhar com óptica no UV.

Uma vez que a amostra é irradiada pelo laser, ela passa a emitir um sinal de fotoluminescência (PL), o qual é coletado por uma lente e incide em um espelho com inclinação de 45°, que direciona o sinal de PL para o espectrômetro. Antes de chegar no espectrômetro, o sinal passa por uma lente que o focaliza na

fenda do mesmo, e também por um filtro. O filtro nada mais é do que um vidro dopado com nanopartículas semicondutoras cujo objetivo é selecionar a faixa dos comprimentos de onda que irão adentrar ao espectrômetro, e tem como função principal eliminar a luz espalhada do laser (Rayleigh scattering). Dentro do espectrômetro o sinal de PL passa por um monocromador e incide sobre um detector CCD, que converte este sinal luminoso em um sinal elétrico e o envia para o computador, onde os dados são analisados e gravados.

#### 4.1.1 Escolha do porta-amstras

Dentre os desafios enfrentados na montagem da técnica, logo se notou que selecionar um porta-amstras adequado seria uma tarefa árdua, pois quando se trabalha com energias de excitação na faixa do ultravioleta, vários materiais tendem a apresentar sinais de luminescência no visível, o que poderia comprometer as medidas. Soma-se ainda a esta dificuldade, o fato das amostras serem nanofios, o que implica na existência de vazios na amostra, de modo que a luz consegue atravessá-la e atingir o substrato, logo abaixo da amostra. Ainda houve dificuldades para conseguir focalizar o feixe de laser sobre a amostra, uma vez que o feixe é invisível ao olho humano, bem como dificuldades em manusear a amostra, e colocá-las na posição em que o feixe foi focalizado, uma vez que as amostras podem esfarelar se não houver manipulação muito cuidadosa.

Em certo momento cogitou-se medir o espectro das amostras sobre um substrato qualquer, e depois subtrair o sinal do substrato manualmente, porém este procedimento não é confiável quando o sinal de das amostras é muito pouco intenso quando comparado ao do substrato, ainda mais quando o sinal do substrato está na região do sinal que nos interessa da amostra. Então este procedimento foi descartado, e optou-se por buscar um material que fosse adequado para ser utilizado como substrato.

Foram testados vários materiais para que se pudesse chegar a um porta-amstras adequado para se realizar as medidas de PL de maneira confiável. Dentre eles, podemos listar: alumínio; alumínio galvanizado; papel alumínio brilhante; papel alumínio fosco; aço inox; madeira; papel sulfite; papel kraft; plástico PET; tampa de garrafa de plástico PET; filme de PVC; substrato de fluoreto de bário ( $\text{BaF}_2$ ); substrato de arseneto de gálio (GaAs); substrato de silício (Si), entre outros, e todos

estes materiais apresentaram sinais de luminescência na faixa do visível, e com mais intensidade do que o sinal esperado da amostra.

Dentre as infrutíferas tentativas de se encontrar um material que funcionasse como um substrato adequado para as amostras realizou-se medidas dos próprios objetos do laboratório, como por exemplo, as chaves da porta, que são feitas de latão, peças de metal que compõem os kits de óptica utilizados na bancada, dentre outros objetos. Em uma destas tentativas, mediu-se o espectro dos próprios filtros que são utilizados em experimentos de PL, e constatou-se que um filtro escuro (figura 4.2), opaco para a luz visível, apresentou um baixíssimo sinal de luminescência, muito próximo do ruído de fundo do detector, em todo o espectro. Portanto, optou-se por utilizar este filtro como porta amostras para todas as medidas de PL.



Figura 4.2: Filtro utilizado como porta-amostras.



Outro parâmetro testado foi o ângulo do filtro que é responsável por eliminar o espalhamento Rayleigh em relação à entrada do sinal no espectrômetro. Foram analisados quatro disposições do filtro, conforme a figura 4.3.

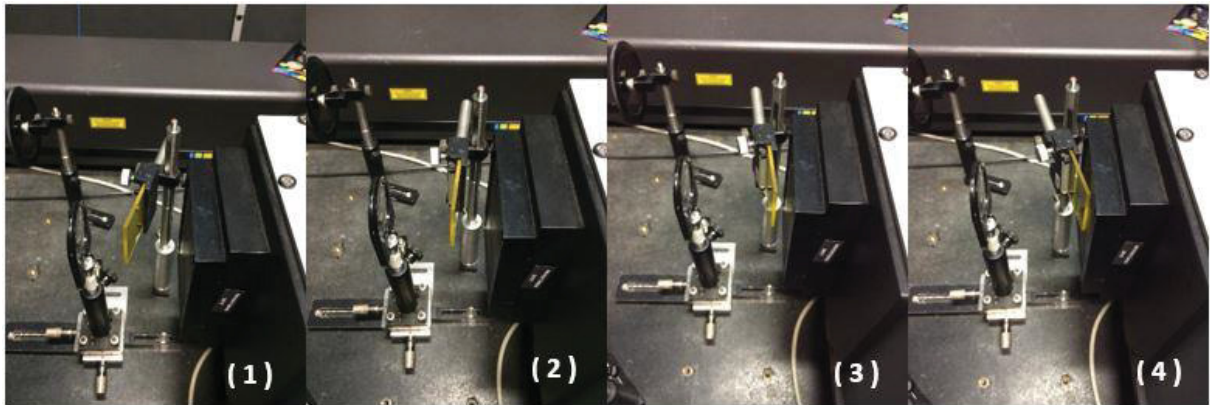


Figura 4.3: Disposições do filtro (em amarelo na figura).

Foi observado que a alteração na posição do filtro não altera a forma dos espectros medidos, nem a posição dos seus picos. Também não houve mudanças significativas na intensidade dos sinais medidos, portanto, optou-se por realizar as todas as medidas de fotoluminescência utilizando a configuração (4) mostrada na figura acima.

## 4.2 FOTOLUMINESCÊNCIA

Para avaliar as propriedades ópticas dos nanofios de  $\text{CeO}_2$  feitos em nosso grupo, foram realizadas as medidas de fotoluminescência utilizando como comprimento de onda de excitação  $\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$ , que está na faixa do ultra-violeta. Segundo a literatura, tais espectros apresentam de forma majoritária, uma contribuição de uma banda de defeitos na região de baixas energias, abaixo de 2,5 eV (aproximadamente 500 nm), e também algumas indicações do que seria o *gap* do material, na região do UV (3,0 a 3,2 eV ou, 385 a 415 nm aproximadamente). Como o óxido de cério possui um *gap* largo, optou-se por realizar as medidas a temperatura ambiente. O sinal obtido é pouco intenso, principalmente na região do UV, mas representaria a condição de trabalho destes nanofios em alguma eventual aplicação.

A figura 4.4 mostra os espectros de PL obtidos para cada temperatura de calcinação das amostras. Os espectros de PL de cada amostra apresentam-se em duas partes devido às condições de instrumentação que dispomos em nosso laboratório. O espectrômetro não é capaz de realizar uma varredura de 300 a 1100 nm de uma só vez, então para se realizar uma medida completa neste intervalo primeiramente utiliza-se uma rede holográfica de 2400 linhas/mm para varrer o intervalo de 300 a 600 nm, em seguida foi usada uma rede de difração de 600 linhas/mm para varrer o espectro na faixa de 450 a 1100 nm. Uma vez que os dados foram obtidos e gravados, utiliza-se o *software* Origin 8 para unir os espectros obtidos em uma única composição.

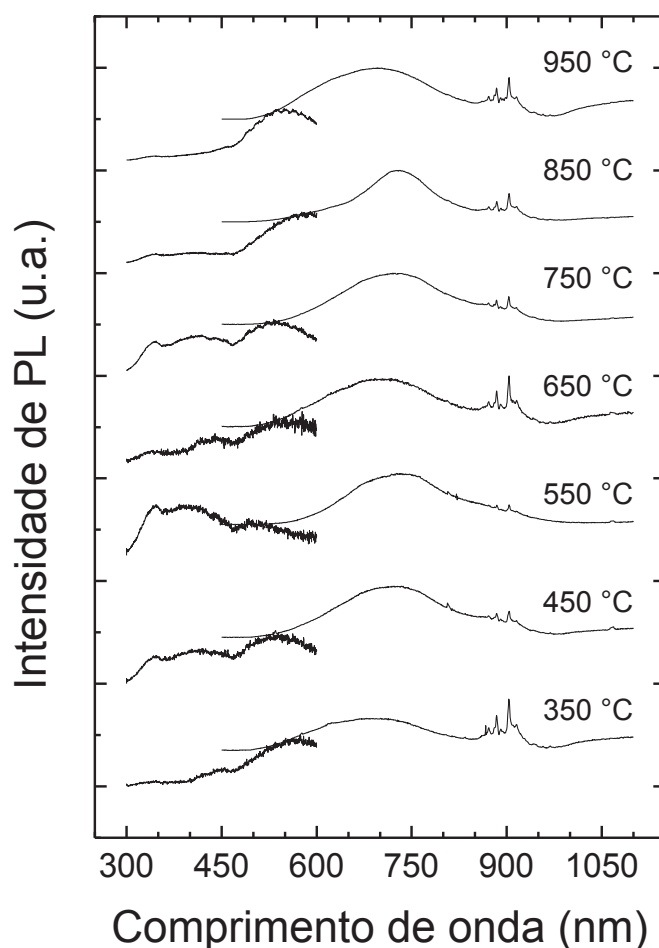


Figura 4.4: Espectros de fotoluminescência no UV ( $\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$ ) das amostras de nanofios de  $\text{CeO}_2$  sintetizadas com diferentes temperaturas de calcinação.

Por convenção, chamaremos o espectro obtido na primeira varredura (300 a 600 nm) de cada medida de parte 1, e o espectro obtido na segunda varredura (450 a 1100 nm) de parte 2.

Os espectros foram normalizados, pois na PL as intensidades absolutas não podem ser comparadas, apenas as relativas. A união entre as partes 1 e 2 dos espectros é apenas pictórica, pois as eficiências das redes de difração utilizadas para medir as duas regiões são diferentes, de modo que o fator de escala para o alinhamento dos dois espectros não carrega informação física relevante. Dessa forma, as partes 1 e 2 devem ser analisadas separadamente, mas a composição do espectro total permite uma compreensão global da emissão luminosa dos nanofios.

Foram observadas estruturas na posição em torno de 900 nm na parte 2 dos espectros de todas as amostras, sendo que não sabemos explicar a sua origem de imediato. Devemos ressaltar também que estes picos surgiram nesta mesma posição durante o processo de busca por um porta-amostras adequado, em espectros de materiais que estavam sendo testados como porta-amostras, independente da presença da amostra na medida. Então levantou-se a hipótese de que estas estruturas seriam provenientes de algum problema com a instrumentação, possivelmente com o laser UV, o qual é um equipamento já antigo e com muito pouca potência. Para sanar esta dúvida, realizaram-se medidas da parte 2 dos espectros das amostras utilizando o laser azul, de  $\lambda_{\text{ex}} = 476$  nm para compará-las com as medidas realizadas no UV, conforme mostra a figura 4.5.

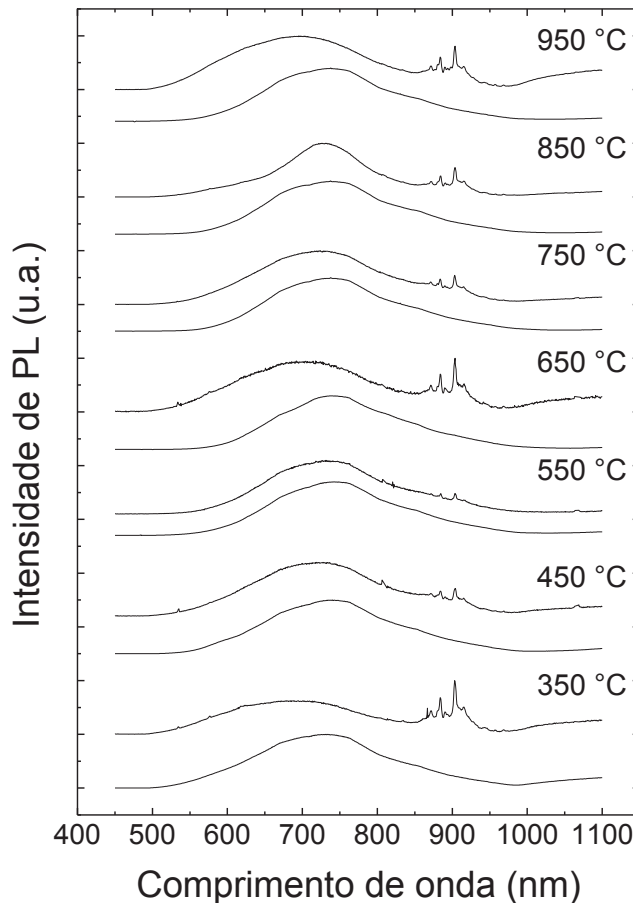


Figura 4.5: Comparação entre às partes 2 dos espectros das amostras utilizando o laser UV (curva superior;  $\lambda_{\text{ex}} = 266$  nm) e laser azul (curva inferior;  $\lambda_{\text{ex}} = 476$  nm).

É possível observar na figura 4.5 que as estruturas desconhecidas desapareceram quando se realizou as medidas utilizando o laser azul, mostrando que a hipótese dessas estruturas surgirem devido a algum problema no laser UV é válida. Ainda, observa-se que os espectros mantiveram sua característica de consistir em uma larga banda de defeitos na região do visível e infravermelho.

Optou-se por analisar os espectros de PL das amostras da seguinte maneira: a parte 1 do espectro é obtida utilizando o laser UV e a parte 2 é obtida utilizando o laser azul. Desta forma, um espectro completo de PL para a amostra de 350 °C, obtido em nosso laboratório teria o seguinte aspecto, conforme mostra a figura 4.6:

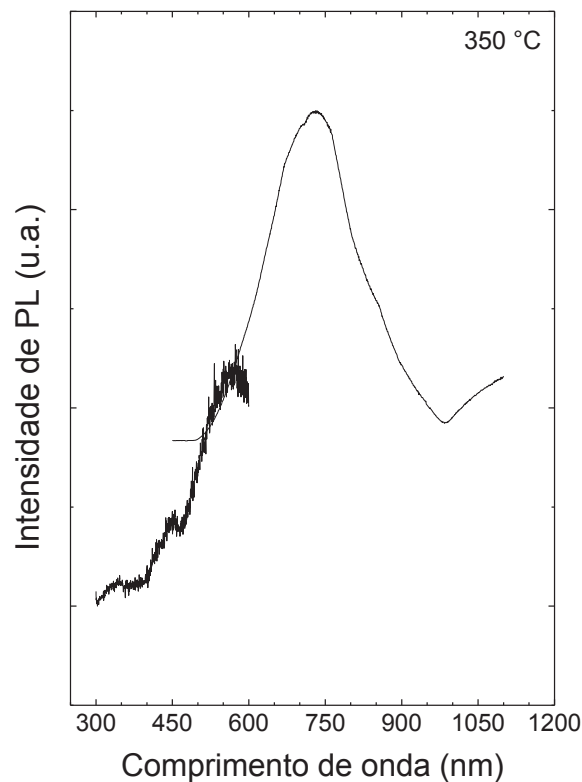


Figura 4.6: Espectro completo de fotoluminescência da amostra de 350 °C obtido em nosso laboratório: A parte 1 foi obtida com  $\lambda_{\text{ex}} = 266$  nm e a parte 2 foi obtida com  $\lambda_{\text{ex}} = 476$  nm.

Como mencionado anteriormente, para que se possa obter informações relevantes e detalhes sobre os espectros de cada amostra, as partes 1 e 2 do espectro de cada amostra serão apresentadas em figuras separadas, sendo que na parte 2 de cada espectro, foram utilizadas duas gaussianas, de modo a realizar o ajuste das curvas. Não foi possível ajustar curvas de modo apropriado para a parte 1 dos espectros, devido ao término abrupto das curvas em 600 nm, o que dificulta muito a reprodutibilidade dos parâmetros de ajuste das gaussianas.

Os espectros de PL de cada amostra estão apresentados nas figuras abaixo:

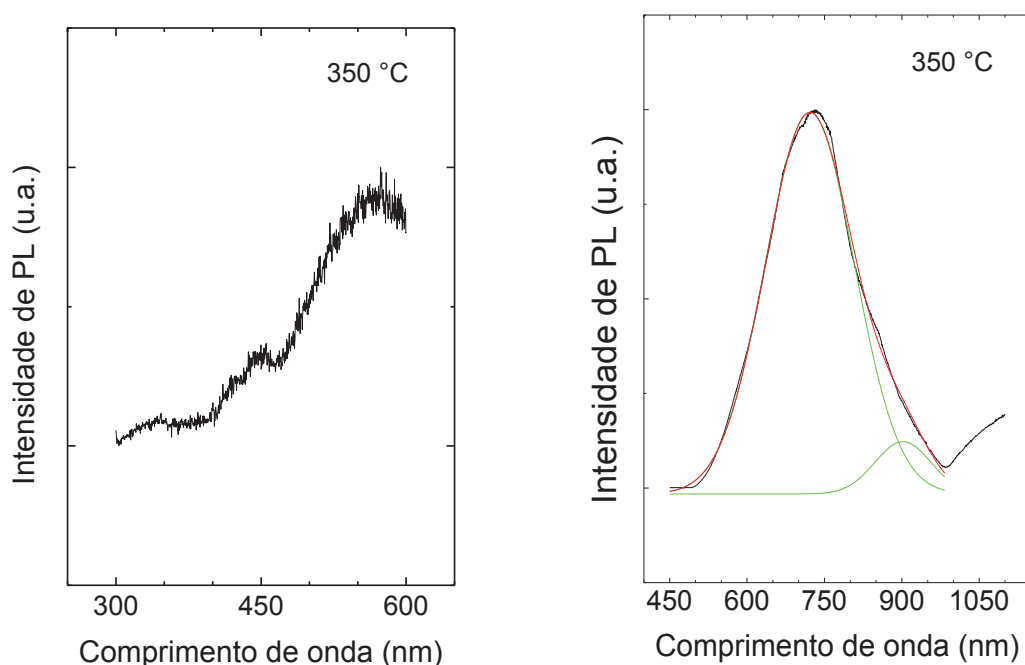


Figura 4.7: Espectros de fotoluminescência da amostra de 350 °C. À esquerda, parte 1; à direita, parte 2.

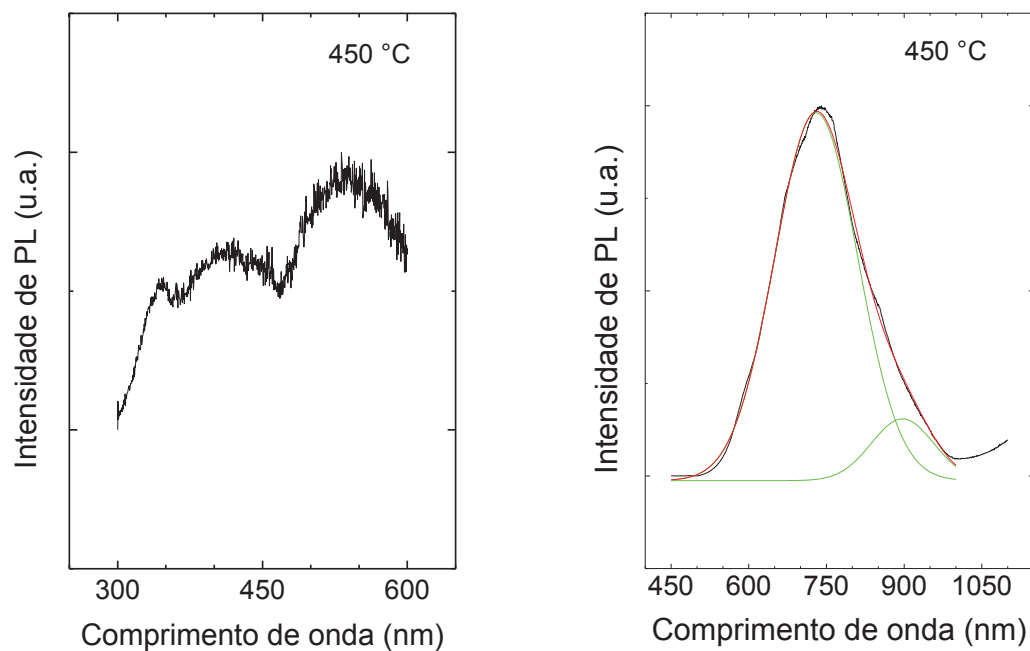


Figura 4.8: Espectros de fotoluminescência da amostra de 450 °C. À esquerda, parte 1; à direita, parte 2.

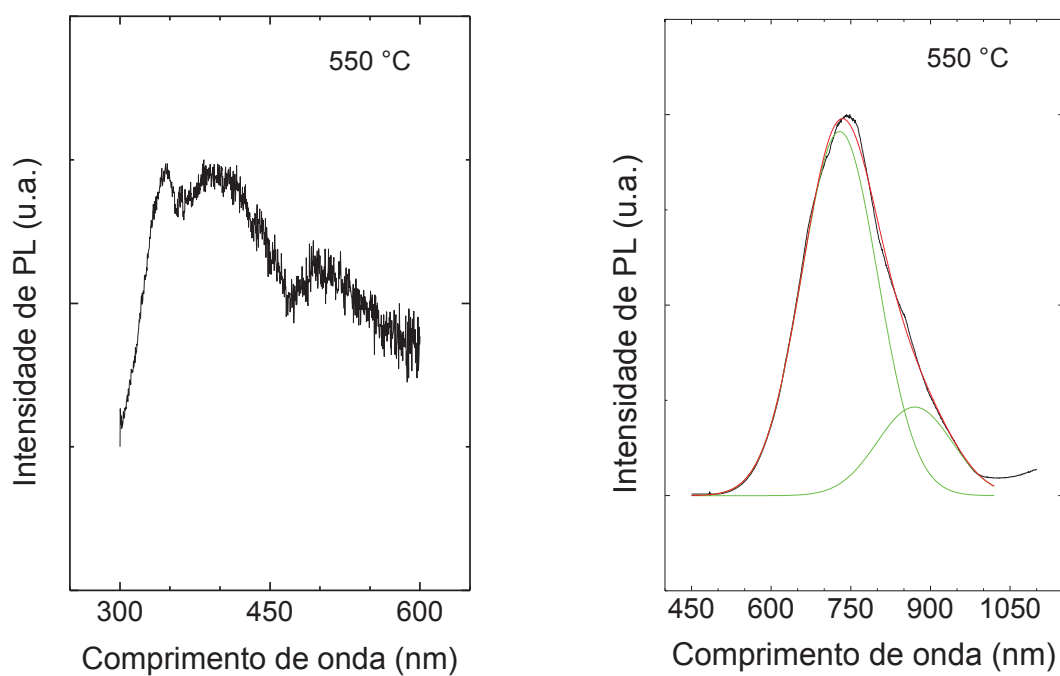


Figura 4.9: Espectros de fotoluminescência da amostra de 550 °C. À esquerda, parte 1; à direita, parte 2.

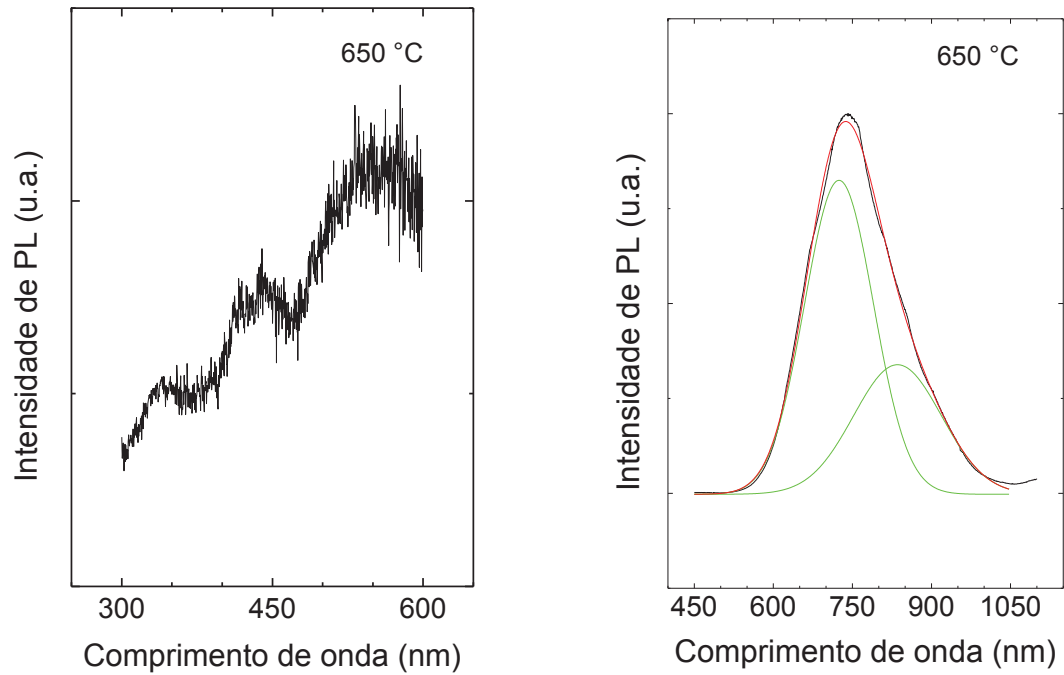


Figura 4.10: Espectros de fotoluminescência da amostra de 650 °C. À esquerda, parte 1; à direita, parte 2.

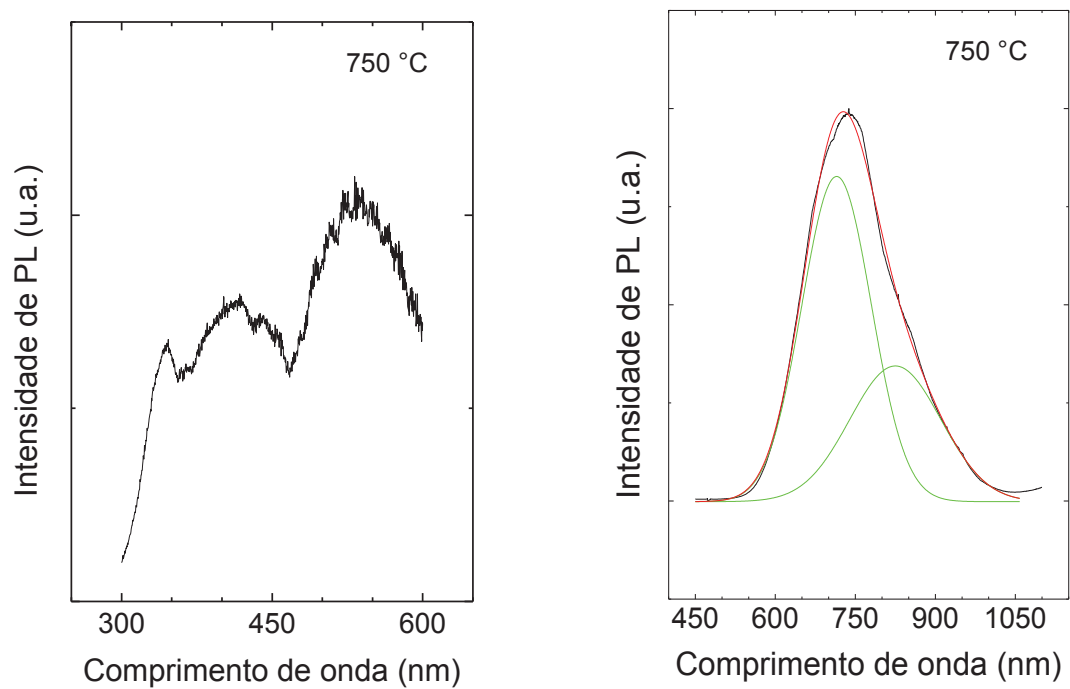


Figura 4.11: Espectros de fotoluminescência da amostra de 750 °C. À esquerda, parte 1; à direita, parte 2.



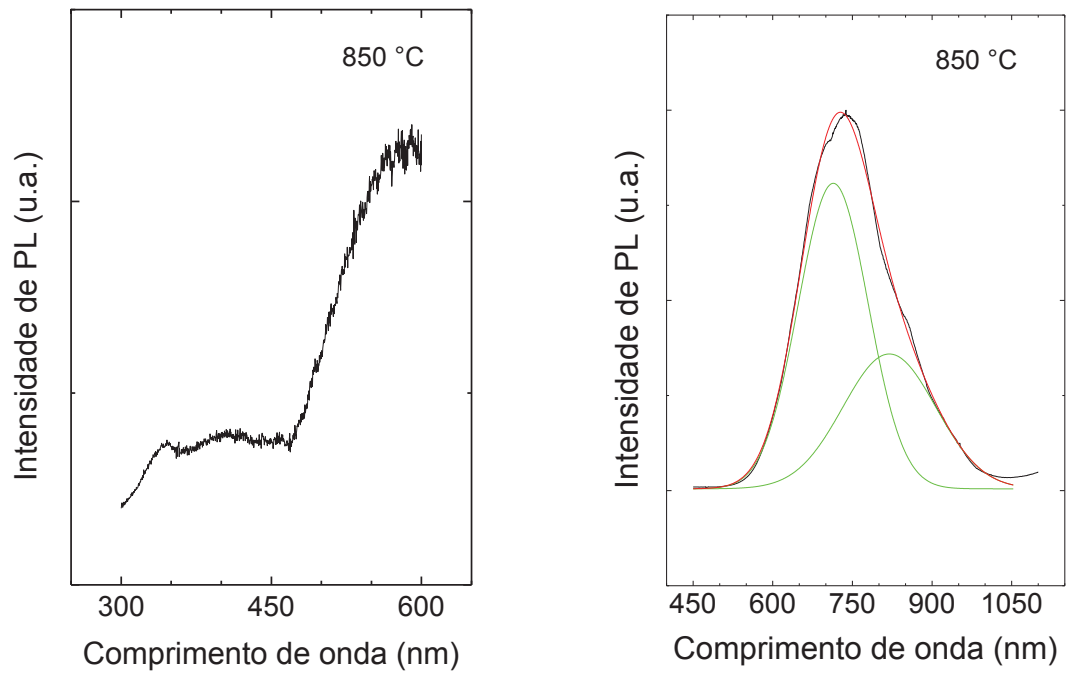


Figura 4.12: Espectros de fotoluminescência da amostra de 850 °C. À esquerda, parte 1; à direita, parte 2.

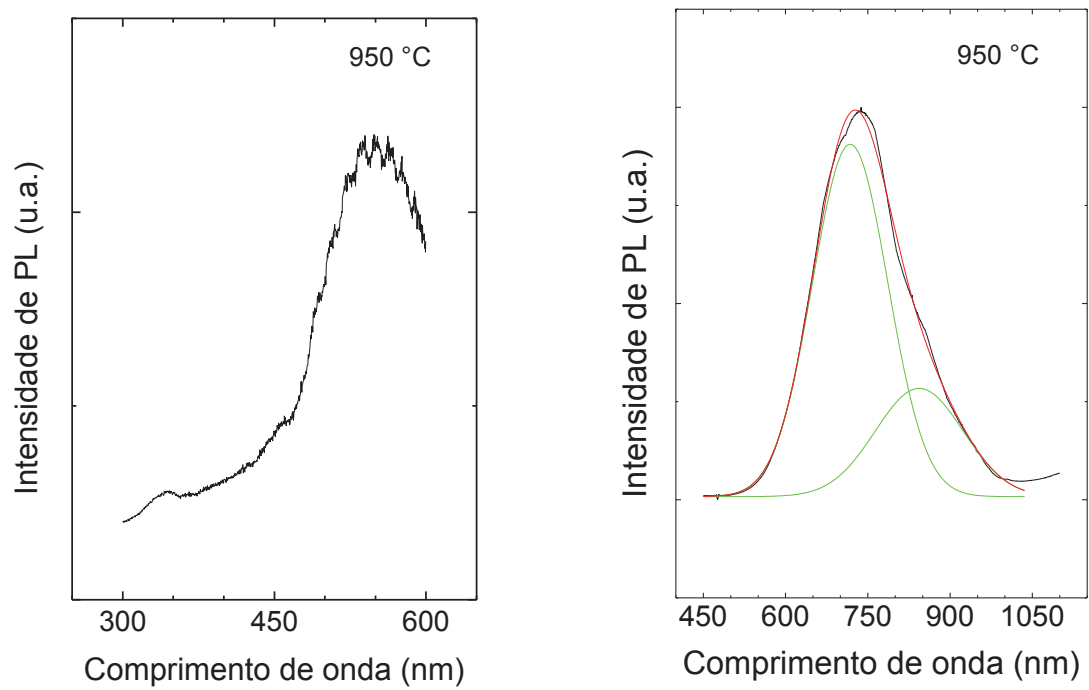


Figura 4.13: Espectros de fotoluminescência da amostra de 950 °C. À esquerda, parte 1; à direita, parte 2.

É possível observar nas figuras 4.7 a 4.13 que os espectros de todas as amostras, de maneira geral são similares. A parte 1 de cada espectro consiste em um sinal ruidoso, devido à baixa intensidade de luminescência e também à baixa potência do laser UV. Na parte 2, o sinal é mais intenso, o que resulta numa melhor relação sinal/ruído. Para início de análise deve-se observar que na parte 1 do espectro de todas as amostras existe a presença de um pico em 345 nm, o qual aparentou ser novamente algo relacionado à instrumentação de medida, e não à alguma característica física da amostra. Portanto, a análise será realizada deste comprimento de onda em diante.

Na figura 4.7 pode-se observar na parte 1 do espectro da amostra de 350 °C a presença de um pico na região do violeta em 422 nm, com um ombro mais elevado em 445 nm. Esta contribuição em 422 nm, que corresponde em energia a 2,94 eV, pode ser atribuída ao que se espera ser o *gap* do CeO<sub>2</sub> (~ 3,0 eV). Também é possível observar na parte 1 do espectro da mesma amostra o início de uma banda azulada em 470 nm (2,64 eV), que tenderia a continuar além da faixa limite de medida de 600 nm (2,06 eV). Na parte 2, observa-se que o espectro consiste em uma larga e intensa banda iniciando na região do azul-verde em 495 nm (2,5 eV) e se estendendo até 985 nm (1,26 eV), região do infra-vermelho. Esta banda pode ser ajustada por duas gaussianas, sendo a primeira centrada em 722 nm (1,72 eV), e a segunda em 901 nm (1,37 eV).

Na amostra de 450 °C, pode-se observar na parte 1 de seu espectro a presença de duas bandas, uma iniciando na região do ultra-violeta em 360 nm (3,44 eV) indo até a região do azul em 468 nm (2,65 eV); e outra com início em 468 nm, com tendência de ir além do limite medido de 600 nm (2,06 eV). Na parte 2 do espectro desta amostra, observou-se uma larga banda entre 498 nm (2,49 eV) e 1003 nm (1,24 eV), com gaussianas centradas em 730 nm (1,70 eV) e 897 nm (1,38 eV).

Na figura 4.9 podemos constatar que a parte 1 do espectro da amostra de 550 °C é bastante ruidoso, e se assemelha com o espectro da amostra de 450 °C de modo a apresentar duas bandas, ainda que aparente haver um pico em torno de 439 nm (2,82 eV), é difícil afirmar com precisão se este é o caso devido ao ruído apresentado. As bandas na parte 1 deste espectro encontram-se entre 360 e 470 nm (3,44 e 2,63 eV) e entre 470 nm (2,64 eV) e 600 nm, sendo que esta segunda banda é relativamente menos intensa do que na sua contraparte nas demais

amostras deste estudo. A parte 2 do espectro desta amostra consiste em uma larga banda que vai desde a região do verde em 500 nm (2,48 eV), até o infra-vermelho em 1020 nm (1,21 eV), com as gaussianas ajustadas com centros em 731 nm (1,69 eV) e 878 nm (1,41 eV).

Na figura 4.10 observa-se que o espectro da amostra de 650 °C é bastante parecido com o espectro da amostra de 350 °C, embora seja mais ruidoso. Na parte 1 há um pico na região do violeta em 418 nm, que corresponde a 2,96 eV em energia. Esta estrutura é seguida de um ombro mais elevado em 440 nm, que corresponde a 2,82 eV. Novamente, acredita-se que esta contribuição em 418 nm esteja relacionada ao *gap* do óxido de cério. Ainda na parte 1 do espectro da amostra, há uma banda mais intensa entre 473 (2,62 eV) e 600 nm (2,06 eV).

Na parte 2 do espectro da amostra de 650 °C pode-se observar uma larga banda entre a região do verde em 510 nm (2,43 eV), e 1060 nm (1,17 eV), região correspondente ao infra-vermelho. As gaussianas ajustadas possuem centros em 727 nm (1,70 eV) e 850 nm (1,46 eV), respectivamente.

A figura 4.11 apresenta o espectro da amostra de 750 °C. Na parte 1 do espectro é possível observar 2 picos, um mais intenso em 420 nm (2,95 eV) e um ombro, desta vez menos elevado, em 438 nm (2,83 eV), sendo que também acredita-se que esta primeira contribuição esteja relacionada ao *gap* do CeO<sub>2</sub>. Além disso, observa-se uma banda entre 467 (2,65 eV) e 600 nm. Na parte 2 do espectro podemos constatar uma banda entre 495 e 1040 nm (2,50 e 1,19 eV), sendo que as duas gaussianas ajustadas estão centradas em 717 nm (1,73 eV) e 840 nm (1,47 eV).

Na amostra de 850 °C podemos observar que a parte 1 de seu espectro consiste em duas bandas, uma pouco intensa entre 365 e 465 nm (3,39 e 2,66 eV respectivamente), e uma mais intensa entre 465 e 600 nm. Na parte 2 há uma larga banda entre 490 e 1040 nm (2,53 e 1,19 eV respectivamente). As gaussianas ajustadas para esta amostra estão centradas em 718 nm (1,73 eV) e 841 nm (1,47 eV).

Por fim, o espectro da amostra de 950 °C consiste em apenas uma grande banda entre 357 e 600 nm na parte 1, e uma larga banda entre 490 e 1030 nm (2,53 e 1,20 eV respectivamente), com gaussianas centradas em 724 nm (1,71 eV) e 869 nm (1,43 eV).

Foram observadas contribuições em regiões de menores comprimentos de onda, e, portanto maior energia, em todas as amostras, sendo que estas contribuições possivelmente estão associadas a transições no nível do *gap* do material.

O óxido de cério é um dielétrico com um *band gap* real em cerca de 6 eV, sendo que a sua banda de valência é formada pelo estados de energia 2p do oxigênio, e sua banda de condução é formada pelos níveis 5d e 6s dos átomos de cério [26]. Entretanto, entre as bandas de valência e de condução, existe uma sub-banda formada pelos estados 4f do  $\text{Ce}^{4+}$  [26]. Esta sub-banda é responsável pelo *gap* óptico do óxido de cério na faixa de  $\sim 3,0$  eV, que é comumente adotado e aceito pela literatura como sendo seu *gap* quando tratamos a ceria como um semiconductor. Sendo assim, as propriedades ópticas do  $\text{CeO}_2$  nesta faixa de energia ocorrem devido à transferência de carga dos níveis 2p do oxigênio para o nível 4f incompleto do  $\text{Ce}^{4+}$  [26].

Nas amostras de 450 °C, 550 °C, 850 °C e 950 °C não foi possível identificar picos localizados que dessem indícios destas transições, mas constatou-se a formação de bandas nesta região. É provável que isto se deva à formação de níveis de defeito muito próximos da região do *gap*, que acabaram por encobrir a transição fundamental. Além disso, a parte 1 do espectro de todas as amostras possui uma intensidade muito baixa, de modo que por vezes o ruído do sinal impede a identificação detalhada de estruturas.

Nas amostras de 350 °C, 650 °C e 750 °C foi possível distinguir picos com posições variando entre 418 e 422 nm (2,94 a 2,96 eV), de acordo com cada amostra. Atribuímos estes picos à transições relacionadas ao *gap* da ceria, ressaltando que o trabalho recente de Desouky et al. [28] relatou a presença de desta transição fundamental na posição de 419 nm em medidas de PL em amostras de filmes finos nanocristalinos de  $\text{CeO}_2$ .

Ainda em se tratando das amostras supracitadas, foram observados ombros junto aos picos atribuídos ao *gap*, com posições variando de 438 a 445 nm (2,78 a 2,83 eV). Para explicar a formação destes ombros, propomos a hipótese da formação de um éxciton com energia de ligação de  $\sim 140$  meV. Apesar de ser uma energia de ligação elevada quando comparada a semicondutores convencionais, a formação de éxcitons de Frenkel, cujas energias de ligação fazem frente à energia

térmica, poderiam ser possíveis devido ao caráter iônico do óxido de cério. Para comprovar tal hipótese, estudos mais aprofundados devem ser realizados.

Dando continuidade às análises, podemos observar que a parte 2 de todos os espectros apresentados apresentam características semelhantes, consistindo majoritariamente em largas bandas que podem se estender desde 465 nm até 1060 nm (2,66 e 1,17 eV). Segundo a literatura estas bandas são atribuídas a defeitos na estrutura cristalina do óxido de cério durante o seu tratamento térmico no processo de síntese, sendo estes defeitos nada menos que vacâncias de oxigênio. Segundo Mochizuki et al. [25], muitos óxidos metálicos apresentam largas bandas de luminescência entre 2 e 3 eV devido a deficiências de oxigênio. Estas vacâncias de oxigênio criam níveis localizados na região proibida do material, sendo responsáveis pela emissão óptica em energias mais baixas, como mostram os trabalhos de Mochizuki et al. [24, 25]; Masalov et al. [26]; Seminko et al. [27] e Choudhury et al. [75].

Em comparação com os filmes finos de óxido de cério produzidos com o precursor acetato de cério em nosso grupo de pesquisa, os nanofios apresentaram contribuições no violeta, atribuídas ao *gap* do material, muito próximas ao que foi observado nos filmes finos, porém com pouca intensidade. No entanto, os espectros dos nanofios apresentam grandes bandas de defeito para todas as temperaturas de calcinação estudadas, ao passo que, nos filmes finos os espectros de PL de amostras calcinadas em 330 °C praticamente não apresentaram bandas de defeito, sendo que estas passaram a surgir apenas em temperaturas de calcinação elevadas [29]. Pode-se observar também que, enquanto as bandas de defeitos presentes nos espectros de PL dos filmes finos estão localizadas na região do verde-amarelo, as bandas de defeito dos nanofios encontram-se deslocadas para menores energias (e, portanto, maiores comprimentos de onda) nos espectros de PL, estando centradas nas regiões do vermelho e infravermelho.

De modo geral, parte 1 da PL indicou uma pequena variação nas propriedades ópticas dos nanofios em relação a suas temperaturas de tratamento térmico, principalmente quando estas temperaturas são elevadas, o que aparentemente favoreceu um aumento da intensidade das bandas de defeito em detrimento a contribuições relacionadas ao *gap* do óxido de cério. Porém isto não é conclusivo devido à baixa potência do laser UV disponível no laboratório.

A figura 4.14 mostra o gráfico da posição dos centros das gaussianas ajustadas em função das temperaturas de calcinação das amostras.

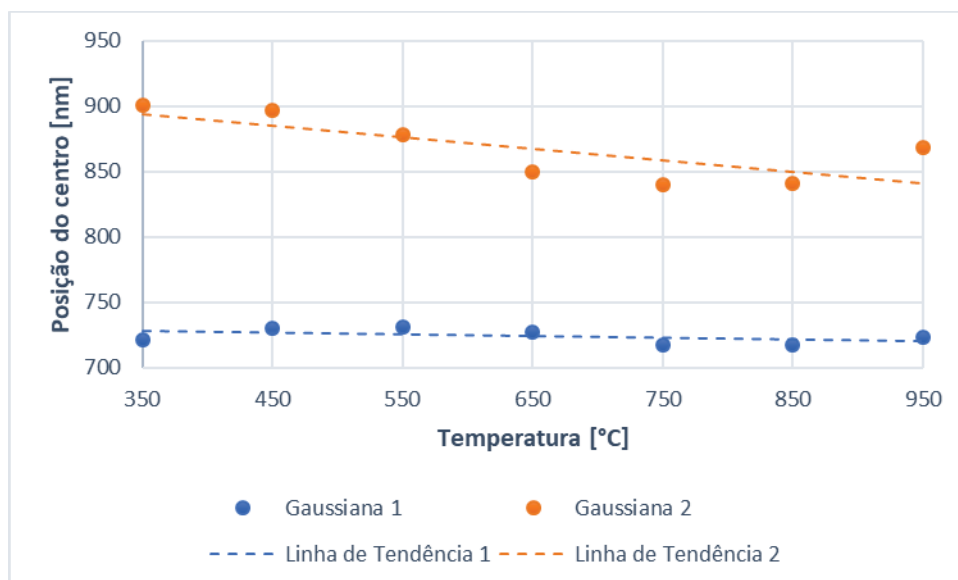


Figura 4.14: Posição dos centros das gaussianas de PL em função da temperatura de calcinação. As linhas tracejadas não são ajustes lineares, apenas um indicador de possível tendência.

No gráfico acima podemos observar que a gaussiana 1 possui uma tendência em permanecer constante para todas as amostras, uma vez que a diferença máxima entre as posições dos centros da gaussiana 1 de duas amostras é de apenas 14 nm. Podemos observar nos espectros de todas as amostras que a gaussiana 1 é predominante na composição do sinal de PL obtido, sendo que a posição média do centro desta banda para nossas amostras está em  $(724 \pm 6)$  nm e sua largura média está em  $(140 \pm 20)$  nm.

Já na gaussiana 2 é possível observar uma variação maior entre as posições dos centros, chegando a uma diferença máxima de 61 nm. Acredita-se que isto ocorra devido ao modelo matemático adotado pelo Origin 8, que ao realizar o *fitting* das curvas, o *software* daria prioridade de ajuste à primeira gaussiana, fazendo com que a gaussiana 2 esteja mais sujeita a variações de posição para minimizar o qui-quadrado do ajuste, e frequentemente isto não possui significado físico. A banda que é representada pela gaussiana 2 possui uma intensidade muito menor que a gaussiana 1, tendo como posição média do seu centro em  $(870 \pm 30)$  nm e sua largura média em  $(130 \pm 20)$  nm.

#### 4.2.1 Medidas em função da potência do laser

Com o intuito de investigar as bandas de defeito observadas, foram realizadas medidas da parte 2 do espectro de todas as amostras variando a potência do laser de  $\lambda_{\text{ex}} = 476 \text{ nm}$ . As potências utilizadas foram  $100 \mu\text{W}$ ,  $500 \mu\text{W}$ ,  $5 \text{ mW}$  e  $50 \text{ mW}$ . Nas figuras 4.15 e 4.16 é possível observar o comportamento de todas as amostras para cada potência utilizada.

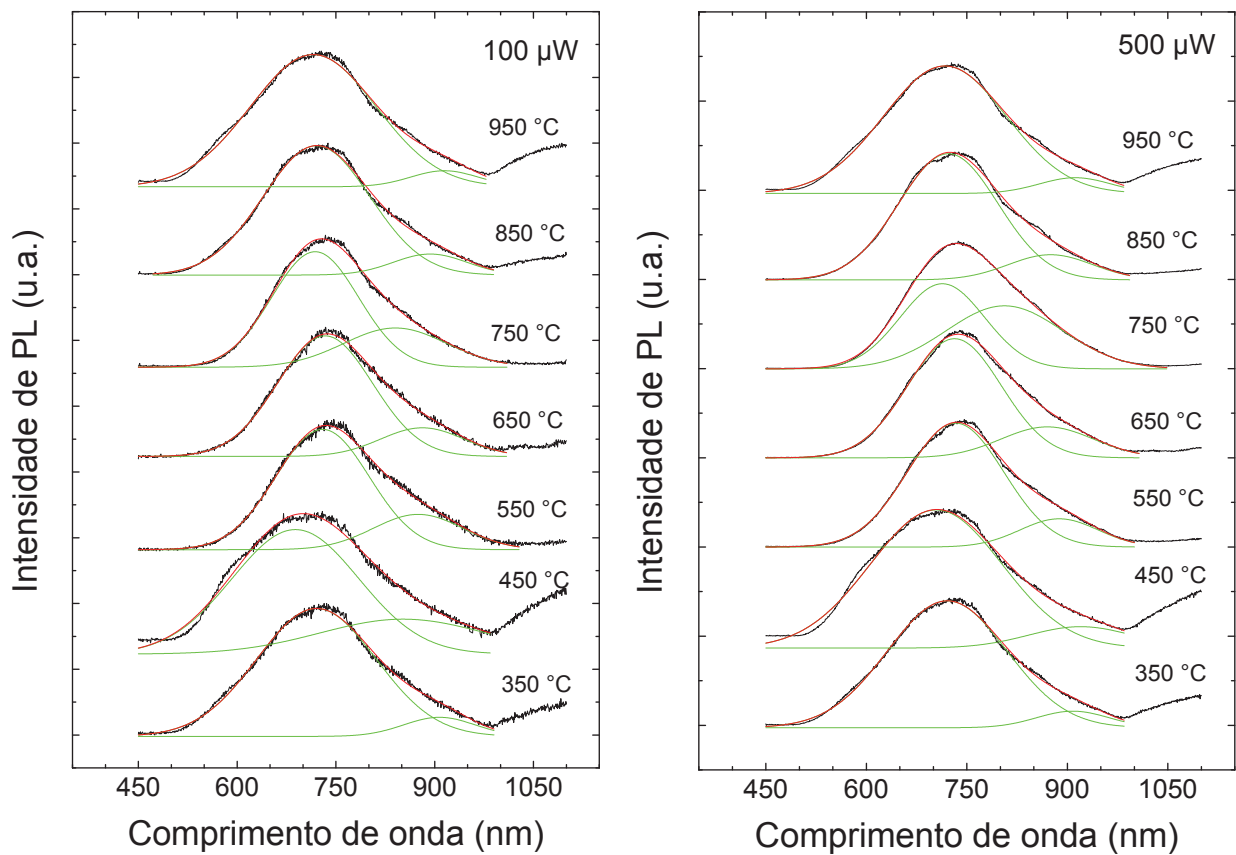


Figura 4.15: Espectro de fotoluminescência de todas as amostras para a potência de  $100 \mu\text{W}$  (a esquerda), e para a potência de  $500 \mu\text{W}$  (a direita).

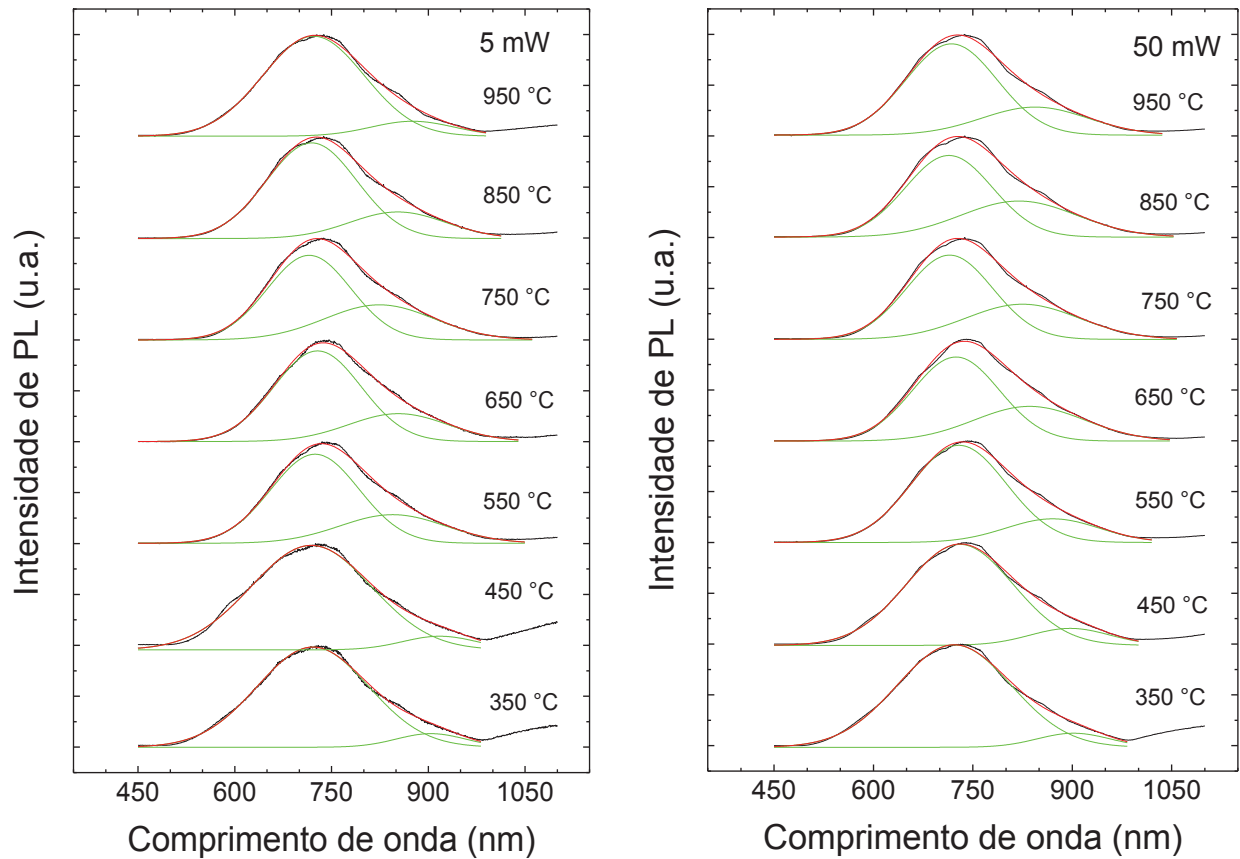


Figura 4.16: Espectro de fotoluminescência de todas as amostras para a potência de 5 mW (a esquerda), e para a potência de 50 mW (a direita).

É possível observar na figura 4.15 que os espectros obtidos com a potência de 100  $\mu$ W são relativamente ruidosos, e na medida em que se aumenta a potência do laser os espectros tentam a apresentar um ruído menor, como pode ser observado nos espectros da figura 4.16 (a direita) onde a potência utilizada foi de 50 mW, 500 vezes maior do que na primeira. Isto ocorre devido ao aumento da relação sinal/ruído, uma vez que o aumento da potência do laser faz com que as amostras emitam um sinal mais intenso de PL, devido ao maior número de fótons que



interagem com os elétrons da amostra, de modo que se tenha uma quantidade maior de portadores excitados.

Nas figuras 4.17 a 4.19 é possível observar o efeito do aumento da potência do laser de maneira individual para cada amostra.

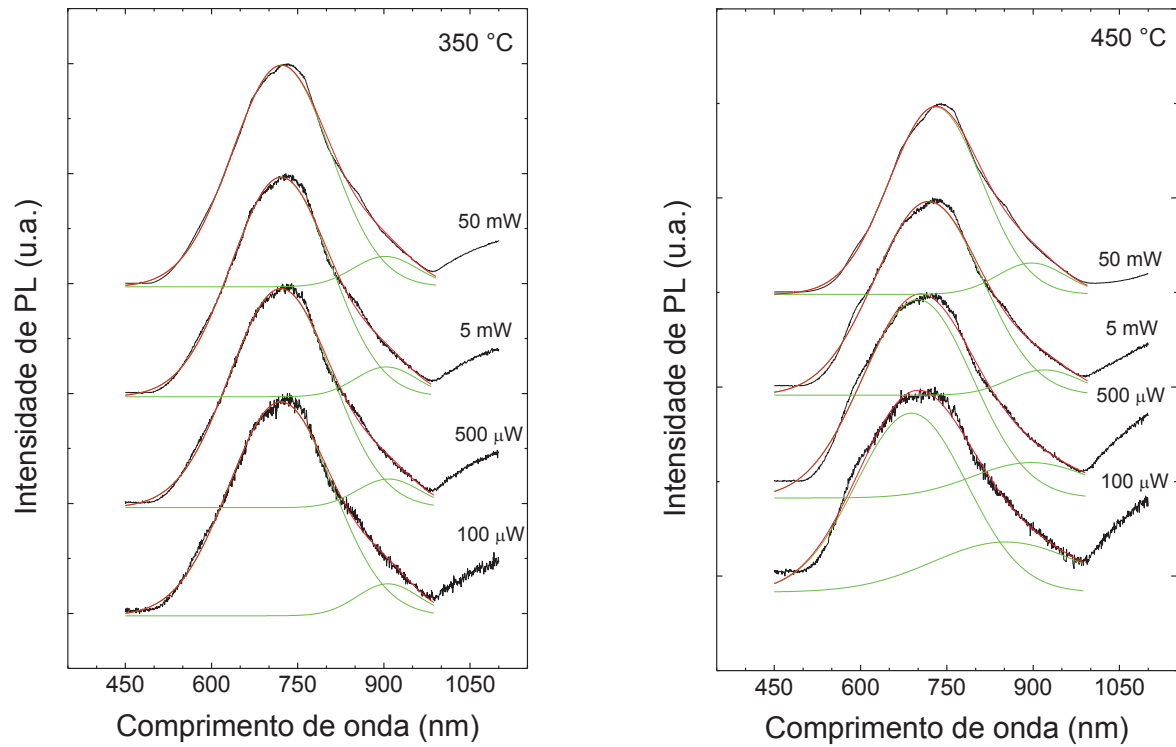


Figura 4.17: Espectro de fotoluminescência das amostras de 350 °C (a esquerda) e 450 °C (a direita) nas potências de 100  $\mu$ W (curva inferior), 500  $\mu$ W, 5 mW e 50 mW (curva superior).

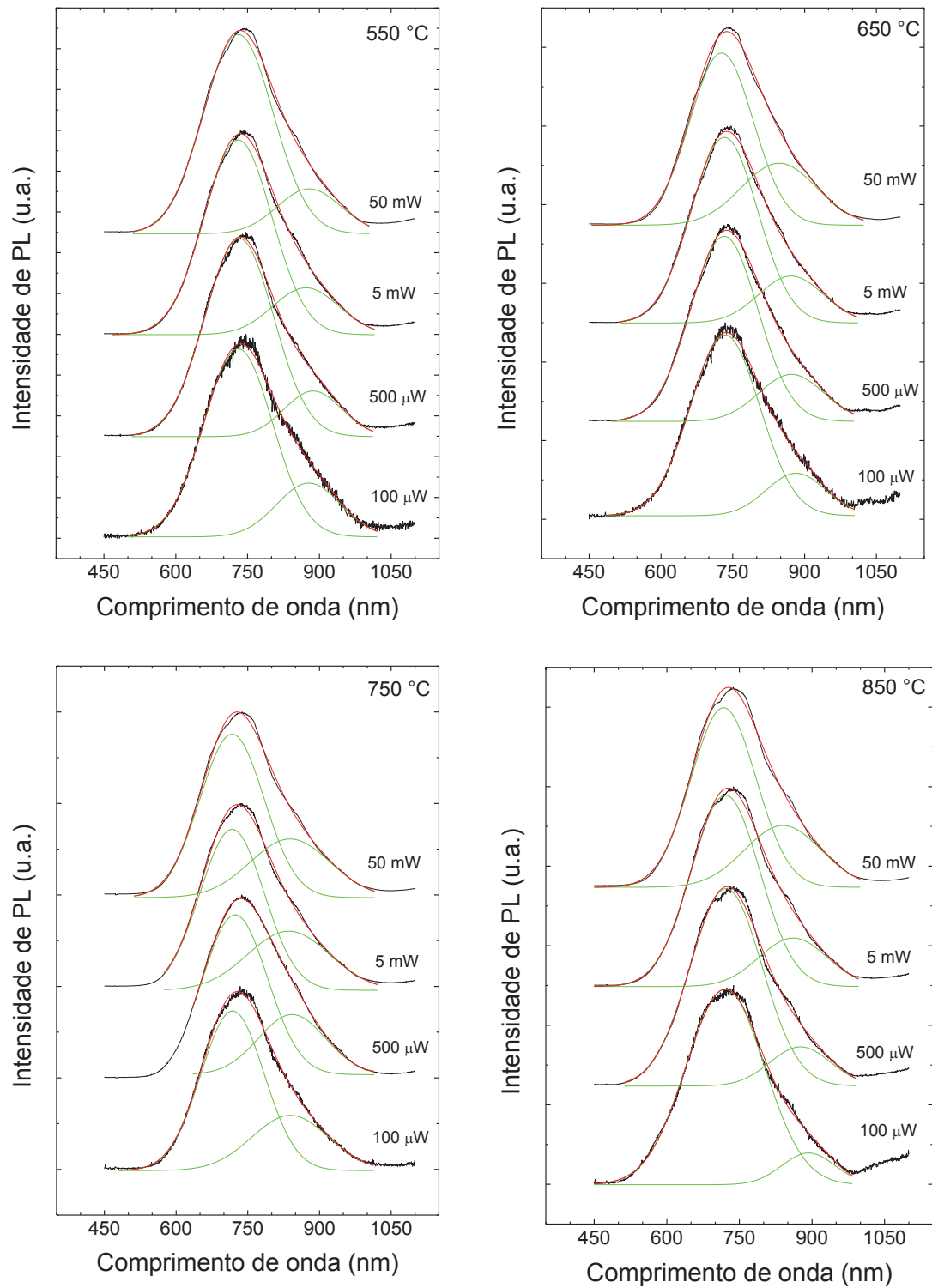


Figura 4.18: Espectros de fotoluminescência das amostras de 550 °C (canto superior esquerdo), 650 °C (canto superior direito), 750 °C (canto inferior esquerdo) e 850 °C (canto inferior direito) nas potências de 100  $\mu$ W (curva inferior), 500  $\mu$ W, 5 mW e 50 mW (curva superior).

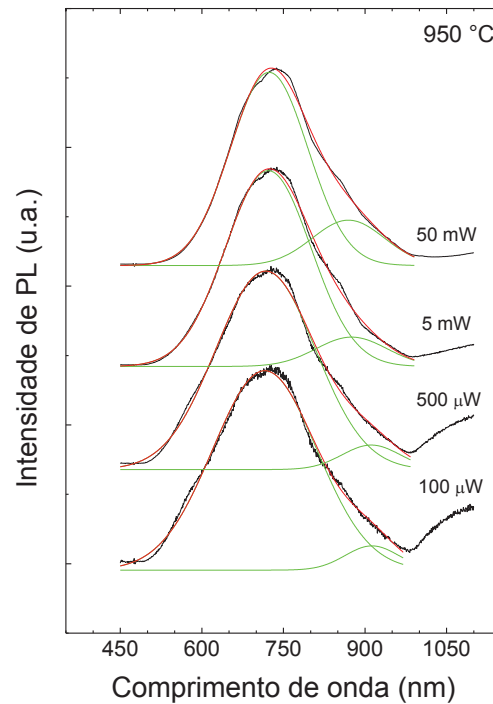


Figura 4.19: Espectro de fotoluminescência da amostra de 950 °C nas potências de 100  $\mu$ W (curva inferior), 500  $\mu$ W, 5 mW e 50 mW (curva superior).

É possível observar nos espectros de todas as amostras que a variação da potência do laser não altera o formato do espectro, tampouco as gaussianas ajustadas variam de posição conforme se aumenta a potência do laser. Este é um indício de que as bandas apresentadas realmente representam defeitos na estrutura cristalina do óxido de cério, cuja característica principal é a formação de níveis de energia localizados. A única alteração observada nestes espectros de amostras individuais é a relação sinal/ruído, já mencionada anteriormente.

### 4.3 CATODOLUMINESCÊNCIA

Para complementar a caracterização óptica de nossas amostras foram realizadas medidas de catodoluminescência. Foram realizados ajustes das curvas utilizando duas gaussianas para todos os espectros. Os espectros de CL podem ser observados nas figuras 4.20 a 4.23.

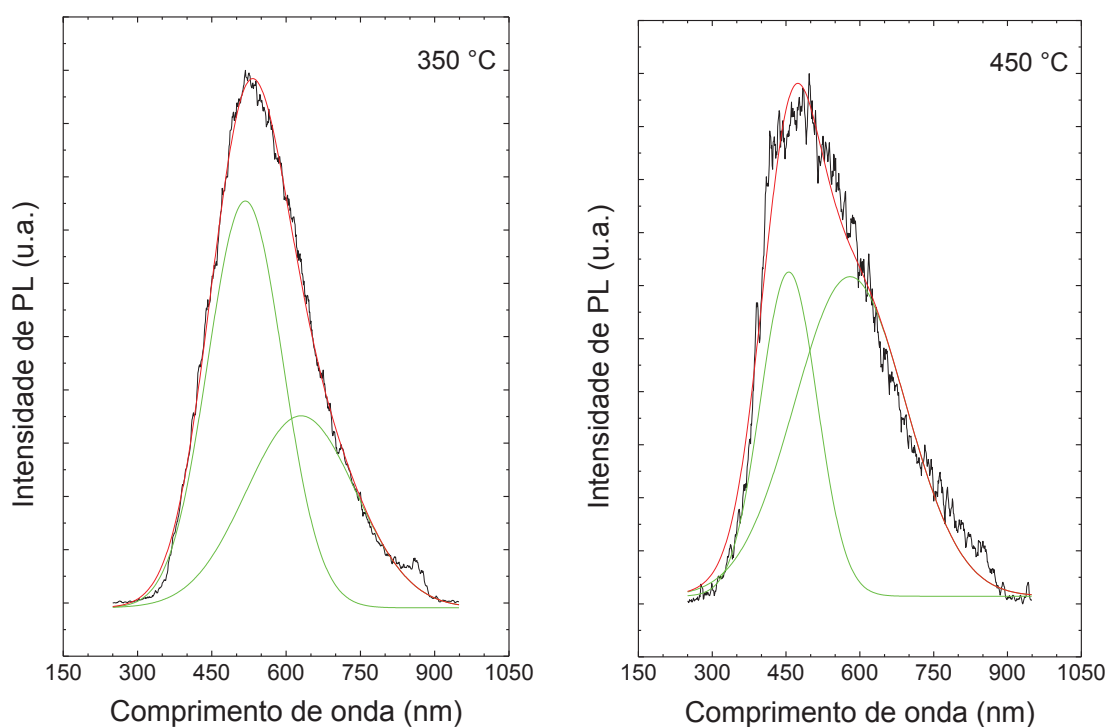


Figura 4.20: Espectro de CL das amostras de 350 °C (esquerda) e 450 °C (direita).

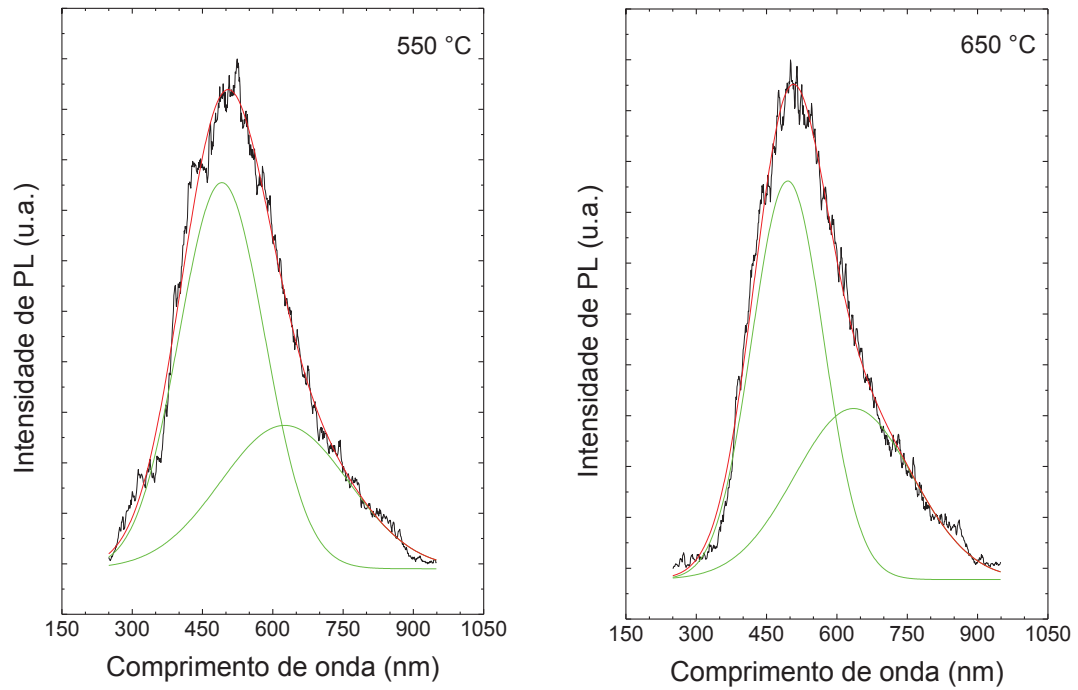


Figura 4.21: Espectro de CL das amostras de 550 °C (esquerda) e 650 °C (direita).

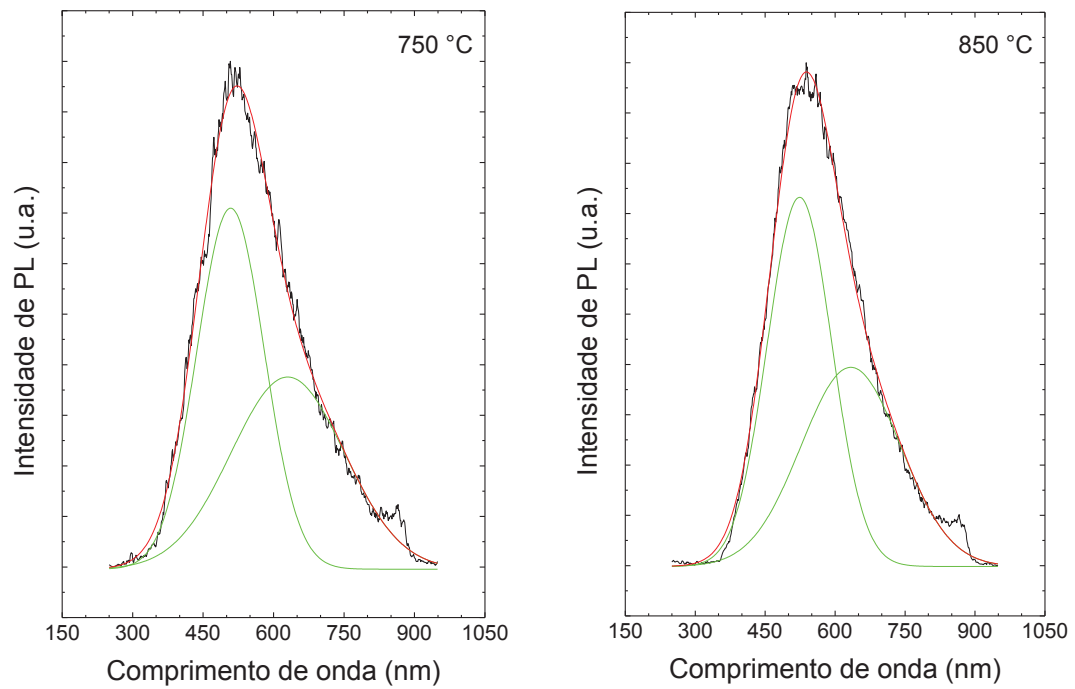


Figura 4.22: Espectro de CL das amostras de 750 °C (esquerda) e 850 °C (direita).

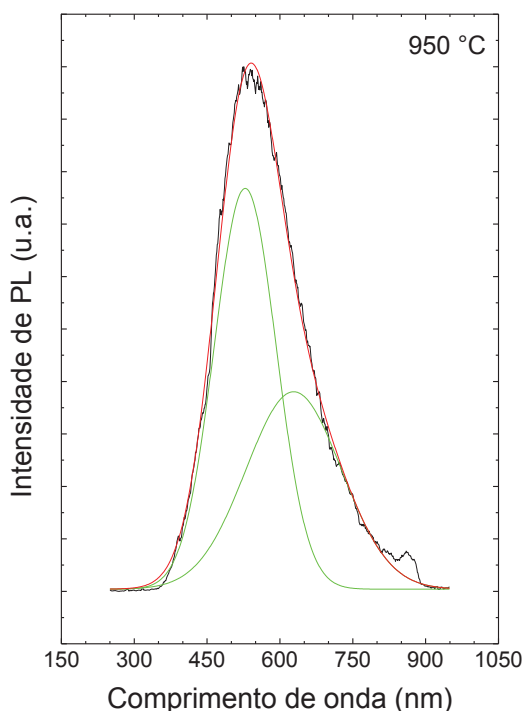


Figura 4.23: Espectro de CL da amostra de 950 °C.

É possível observar nas figuras 4.20 a 4.23 que os espectros de catodoluminescência são de maneira geral, semelhantes. Todos os espectros consistem uma larga e intensa banda que se estende por basicamente toda a faixa medida. Devemos ressaltar que a aparente contribuição em altos comprimentos de onda, por volta de 860 nm ocorre devido ao corte do detector de CL, que no caso da instrumentação utilizada trata-se de uma fotomultiplicadora de Arseneto de Gálio (GaAs).

Na figura 4.20 constata-se que o espectro da amostra de 350 °C vai de 290 nm (4,27 eV) a 915 nm (1,35 eV), com gaussianas centradas em 518 nm (2,39 eV) e 630 nm (1,97 eV). Ainda na figura 4.20 podemos observar que o espectro da amostra de 450 °C se estende de 270 nm (4,59 eV) a 915 nm (1,35 eV) com gaussianas centradas em 456 nm (2,72 eV) e 580 nm (2,14 eV).

Na figura 4.21 observa-se que o espectro da amostra de 550 °C vai de 255 nm (4,86 eV) a 930 nm (1,33 eV). As gaussianas ajustadas estão centradas em 491 nm (2,52 eV) e 625 nm (1,98 eV) e é possível observar uma pequena contribuição na região de alta energia, entre 255 e 350 nm (3,54 e 4,86 eV). Ainda figura 4.21, o

espectro da amostra de 650 °C se estende de 290 nm (4,27 eV) a 915 nm (1,35 eV), com gaussianas centradas em 495 nm (2,50 eV) e 635 nm (1,95 eV).

Na figura 4.22, observa-se na amostra de 750 °C que seu espectro vai de 275 nm (4,51 eV) a 930 nm (1,33 eV), com gaussianas centradas em 509 nm (2,43 eV) e 630 nm (1,97 eV). Na amostra de 850 °C verifica-se que seu espectro vai de 320 nm (3,87 eV) a 940 nm (1,32 eV), com gaussianas centradas em 524 nm (2,36 eV) e 634 nm (1,95 eV).

Por fim, na figura 4.23 podemos observar o espectro da amostra de 950 °C, que tem início em 335 nm (3,70 eV) e se estende até 925 nm (1,34 eV). As gaussianas ajustadas possuem centros em 528 nm (2,35 eV) e 628 nm (1,97 eV).

De maneira geral não foi possível distinguir picos relacionados a transições do *gap* do óxido de cério, muito embora seja nítida a presença de sinal intenso de CL na região em que se esperaria observar estas estruturas, por volta de 420 nm conforme os dados de PL.

Podemos perceber que os espectros de CL de todas as amostras estão deslocados para regiões de mais alta energia (menor comprimento de onda) quando comparados com os espectros obtidos nas medidas de PL. Isto ocorre devido ao fato de que a CL favorece a excitação de estados de mais alta energia devido à alta energia de excitação proveniente do feixe de elétrons. Além disso, a eficiência quântica do feixe de elétrons é ordens de grandeza maior do que a eficiência quântica de um feixe de laser. Isto resulta na excitação de estados ligados à estrutura de bandas do óxido de cério, que possuem uma densidade de estados muito superior à densidade de estados de níveis de defeitos presentes nas amostras.

Apesar dos espectros de CL estarem deslocados para regiões de maior energia, é possível constatar uma consistência global entre os resultados obtidos com as técnicas de CL e PL, de modo os espectros de todas as amostras possuem características semelhantes. Para ilustrar esta consistência, a figura 4.24 apresenta os resultados das medidas de PL e CL em uma única composição, tomando como exemplo a amostra de 350 °C.

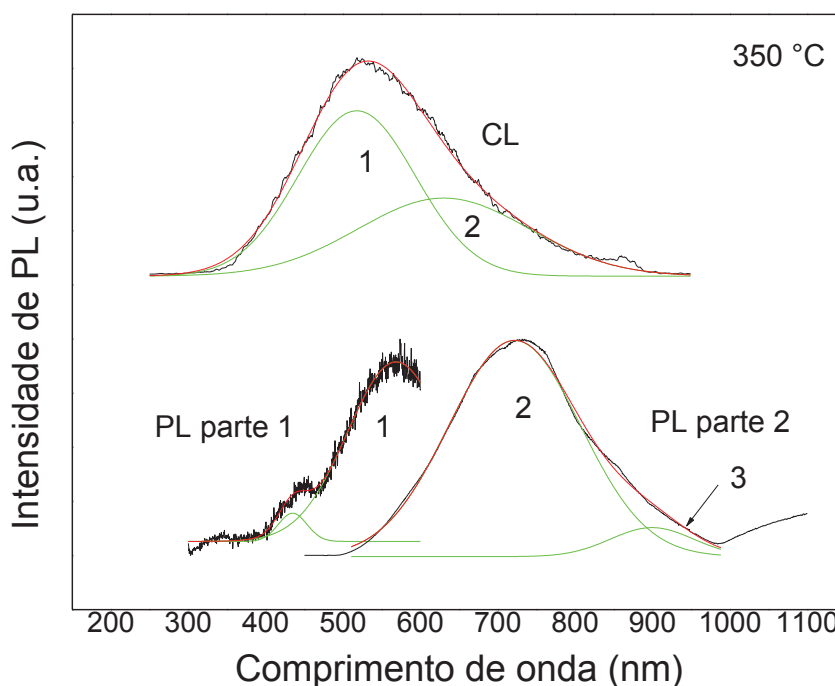


Figura 4.24: Correlação entre os espectros de CL e PL para a amostra de 350 °C.

Na figura 4.24 podemos observar o espectro de CL na parte superior da figura, e logo abaixo os espectros de PL parte 1 e parte 2. No espectro de CL foram atribuídos os números (1) e (2) para as gaussianas centradas em 517 nm (2,39 eV) e 630 nm (1,97 eV) respectivamente.

No espectro de PL parte 1 foi atribuído o número (1) para a banda observada centrada em 568 nm (2,19 eV), e na parte 2 do espectro de PL foram atribuídos os números (2) e (3) para as gaussianas ajustadas centradas em 722 nm (1,72 eV) e 901 nm (1,37 eV) respectivamente.

Acredita-se que as estruturas (1) e (2) no espectro de CL sejam correspondentes às estruturas (1) e (2) no espectro de PL, pois as diferenças em energia entre estruturas análogas são de 0,20 eV para (1); 0,25 eV para (2).

Esta discrepância entre as medidas de PL e CL pode ser explicada devido aos fenômenos que geram as excitações serem diferentes, tanto em origem de interação, quanto em energia, uma vez que o feixe de elétrons da CL é capaz de excitar tanto elétrons de valência quanto elétrons de caroço nas amostras, ao passo que o laser da PL é capaz de excitar apenas elétrons de valência. Além disso, o fato



de que é necessário realizar as medidas de PL em duas etapas pode contribuir para que os ajustes gaussianos realizados sejam levemente diferentes do que seriam caso fosse possível realizar esta medida abrangendo o espectro completo de uma só vez.

Quanto à correlação apresentada na figura 4.24, acredita-se que a mesma análise seja válida para as demais amostras, devido à similaridade entre dados obtidos tanto nos experimentos de PL quanto na CL.

Por fim, a figura 4.25 apresenta um gráfico da posição dos centros das gaussianas ajustadas nas medidas de CL em função da temperatura de calcinação das amostras.

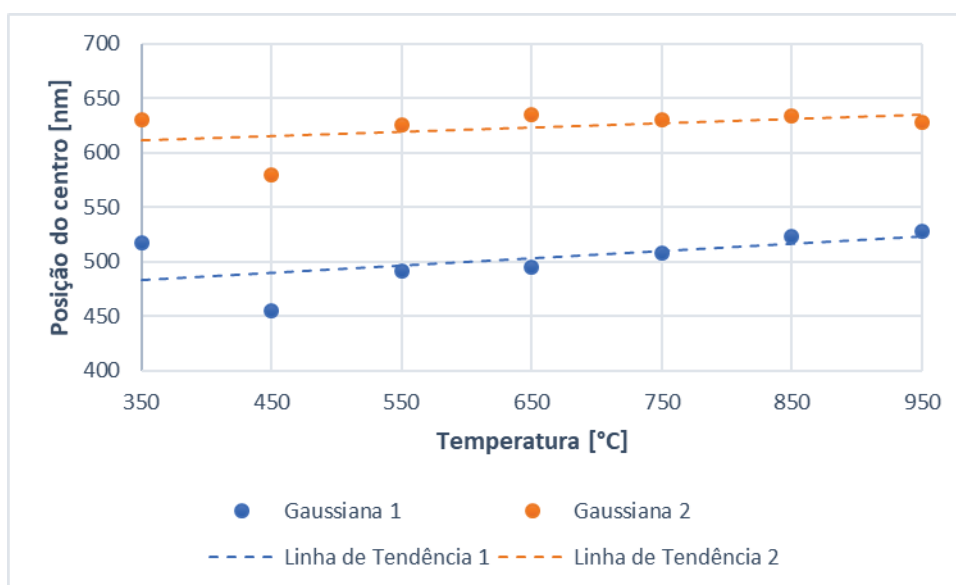


Figura 4.25: Posição dos centros das gaussianas de CL em função da temperatura de calcinação. As linhas tracejadas não são ajustes lineares, apenas um indicador de possível tendência.

Podemos observar na figura 4.25 que tanto a gaussiana 1 quanto a gaussiana 2 aparentam ter tendência a permanecerem relativamente constantes, quando desconsiderada a amostra de 450 °C, que por algum motivo desconhecido apresenta-se deslocada em relação as demais. Assim como nas medidas de PL, a gaussiana 1 é predominante no sinal de CL, ou seja, mais intensa. A posição média do centro da gaussiana 1 é de  $(500 \pm 30)$  nm, sendo que sua largura média é de  $(140 \pm 30)$  nm. Já para a gaussiana 2 a posição média do centro é de  $(630 \pm 20)$  nm e sua largura média é de  $(230 \pm 30)$  nm.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foi realizada a caracterização óptica de amostras de nanofios de óxido de cério através das técnicas de fotoluminescência e catodoluminescência. Para que tal caracterização fosse possível, montou-se pela primeira vez em nosso laboratório, a técnica de PL no UV. A montagem desta técnica envolveu problemas como a definição de um *layout* adequado para a montagem; a focalização do laser sobre a amostra; a manipulação da amostra e principalmente, a escolha de um porta-amostras adequado. Observou-se que apesar das dificuldades encontradas na montagem da técnica e na realização das medidas de PL, foi possível obter informações relevantes e reproduzíveis sobre as amostras, como contribuições atribuídas ao *gap* do material, e também à sua estrutura de defeitos gerada sobretudo devido a vacâncias de oxigênio, sendo estes resultados consistentes com a literatura encontrada sobre o  $\text{CeO}_2$ .

Nas medidas de CL foi observado que os espectros apresentam uma tendência a estarem deslocados para regiões de maiores energias, quando comparados aos espectros de PL. No entanto foi explicado que esse deslocamento dos espectros se deve tanto ao fato de que o feixe de elétrons, devido a sua alta energia e eficiência quântica, tende a favorecer a excitação de estados de altas energias ligados à estrutura de bandas do material; quanto à questão do modo como foram realizadas as medidas de PL, que pode ter influenciado os ajustes matemáticos das gaussianas. Mesmo assim, foi possível verificar que há uma correlação consistente entre as técnicas de PL e CL.

Portanto observou-se que as técnicas de PL e CL podem ser utilizadas de maneira complementar entre si. Para obtenção de informações sobre a resposta óptica do material na faixa visível do espectro recomenda-se a PL, ao passo que para a obtenção de informações sobre o comportamento óptico do material em altas energias, a CL é mais recomendada.

De maneira geral não foi possível observar uma correlação clara entre a temperatura de calcinação em que as amostras foram produzidas e suas propriedades ópticas. A catodoluminescência, conforme discutido, não mostrou diferenças claras para as várias temperaturas de tratamento térmico; já a PL indicou

uma pequena mudança em menores comprimentos de onda porém no momento isto não é conclusivo devido à baixa potência do laser UV disponível no laboratório.

No âmbito de ciência básica, acredita-se que este trabalho venha suprir a carência de literatura acerca das propriedades ópticas do óxido de cério, quando este material se encontra na forma de nanofios.

Por fim, considera-se que os objetivos originais deste projeto de mestrado foram alcançados.

## 5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após o estudo realizado neste trabalho de mestrado, é de interesse futuro buscar aplicações dos nanofios produzidos em nosso grupo. Estas aplicações poderiam ser em catálise, ou até mesmo em sensores de gases.

Também seria de interesse futuro produzir nanofios com diâmetros menores, e também dopando o óxido de cério com outros elementos químicos, de modo a melhorar suas características de luminescência.

Por fim, outro estudo interessante seria o de verificar se as amostras de nanofios de óxido de cério produzidas em nosso grupo apresentam algum tipo de propriedades magnéticas.

## REFERÊNCIAS

- [1] Yang, C., Li, Q., Xia, Y., Lv, K., & Li, M. (2019). Enhanced visible-light photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction performance of ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> microspheres by using CeO<sub>2</sub> as cocatalyst. *Applied Surface Science*, 464, 388-395. doi: 10.1016/j.apsusc.2018.09.099395.
- [2] Aysu, T., Feroso, J., & Sanna, A. (2018). Ceria on alumina support for catalytic pyrolysis of Pavlova sp. microalgae to high-quality bio-oils. *Journal of Energy Chemistry*, 27(3), 874–882. doi:10.1016/j.jchem.2017.06.014
- [3] Zhou, Z., Harold, M. P., & Luss, D. (2018). NO<sub>x</sub> Reduction on Ceria: Impact of Lean-Rich Cycling. *Applied Catalysis B: Environmental*. doi:10.1016/j.apcatb.2018.08.050
- [4] TROVARELLI, A. (1996). Catalytic Properties of Ceria and CeO<sub>2</sub>-Containing Materials. *Catalysis Reviews*, 38(4), 439–520. doi:10.1080/01614949608006464
- [5] Fu, Z., Yu, Y., Li, Z., Han, D., Wang, S., Xiao, M., & Meng, Y. (2018). Surface Reduced CeO<sub>2</sub> Nanowires for Direct Conversion of CO<sub>2</sub> and Methanol to Dimethyl Carbonate: Catalytic Performance and Role of Oxygen Vacancy. *Catalysts*, 8(4), 164. doi:10.3390/catal8040164
- [6] Da Silva, A. G. M., Batalha, D. C., Rodrigues, T. S., Candido, E. G., Luz, S. C., de Freitas, I. C., ... Fajardo, H. V. (2018). Sub-15 nm CeO<sub>2</sub> nanowires as an efficient non-noble metal catalyst in the room-temperature oxidation of aniline. *Catalysis Science & Technology*, 8(7), 1828–1839. doi:10.1039/c7cy02402a
- [7] ZHOU, K., WANG, X., SUN, X., PENG, Q., & LI, Y. (2005). Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes. *Journal of Catalysis*, 229(1), 206–212. doi:10.1016/j.jcat.2004.11.004
- [8] Lin, K.-S., & Chowdhury, S. (2010). Synthesis, Characterization, and Application of 1-D Cerium Oxide Nanomaterials: A Review. *International Journal of Molecular Sciences*, 11(9), 3226–3251. doi:10.3390/ijms11093226
- [9] Lu, X., Zhai, T., Cui, H., Shi, J., Xie, S., Huang, Y., ... Tong, Y. (2011). Redox cycles promoting photocatalytic hydrogen evolution of CeO<sub>2</sub> nanorods. *Journal of Materials Chemistry*, 21(15), 5569. doi:10.1039/c0jm04466k
- [10] Tang, Z.-R., Zhang, Y., & Xu, Y.-J. (2011). A facile and high-yield approach to synthesize one-dimensional CeO<sub>2</sub> nanotubes with well-shaped hollow interior as a photocatalyst for degradation of toxic pollutants. *RSC Advances*, 1(9), 1772. doi:10.1039/c1ra00518a
- [11] Huang, M., Yao, Q., Feng, G., Zou, H., & Lu, Z.-H. (2020). Nickel–Ceria Nanowires Embedded in Microporous Silica: Controllable Synthesis, Formation Mechanism, and Catalytic Applications. *Inorganic Chemistry*. doi:10.1021/acs.inorgchem.0c00600
- [12] Li, S., Lu, X., Shi, S., Chen, L., Wang, Z., & Zhao, Y. (2020). Europium-Doped Ceria Nanowires as Anode for Solid Oxide Fuel Cells. *Frontiers in Chemistry*, 8. doi:10.3389/fchem.2020.00348
- [13] Karl Chinnu, M., Vijai Anand, K., Mohan Kumar, R., Alagesan, T., & Jayavel, R. (2013). Formation and characterisation of CeO<sub>2</sub> and Gd:CeO<sub>2</sub> nanowires/rods for fuel cell applications. *Journal of Experimental Nanoscience*, 10(7), 520–531. doi:10.1080/17458080.2013.845916

- [14] Jaiswal, N., Tanwar, K., Suman, R., Kumar, D., Uppadhya, S., & Parkash, O. (2018). A brief review on ceria based solid electrolytes for solid oxide fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*. doi:10.1016/j.jallcom.2018.12.015
- [15] Steele, B. (2000). Appraisal of  $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2-y/2}$  electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C. *Solid State Ionics*, 129(1-4), 95–110. doi:10.1016/s0167-2738(99)00319-7
- [16] Liao, L., Mai, H. X., Yuan, Q., Lu, H. B., Li, J. C., Liu, C., ... Yu, T. (2008). Single  $\text{CeO}_2$  Nanowire Gas Sensor Supported with Pt Nanocrystals: Gas Sensitivity, Surface Bond States, and Chemical Mechanism. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(24), 9061–9065. doi:10.1021/jp7117778
- [17] Li, Z., Niu, X., Lin, Z., Wang, N., Shen, H., Liu, W., ... Wang, Z. (2016). Hydrothermally synthesized  $\text{CeO}_2$  nanowires for  $\text{H}_2$  S sensing at room temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 682, 647–653. doi:10.1016/j.jallcom.2016.04.311
- [18] Li, X., Liu, K., Wang, W., & Bai, X. (2019). Atomic-scale imaging of the defect dynamics in ceria nanowires under heating by in situ aberration-corrected TEM. *Science China Chemistry*. doi:10.1007/s11426-019-9624-x
- [19] Prabakaran, D. M. D. M., Sadaiyandi, K., Mahendran, M., & Sagadevan, S. (2016). Structural, Optical, Morphological and Dielectric Properties of Cerium Oxide Nanoparticles. *Materials Research*, 19(2), 478–482. doi:10.1590/1980-5373-mr-2015-0698
- [20] Li, H., Meng, F., Gong, J., Fan, Z., & Qin, R. (2017). Structural, morphological and optical properties of shuttle-like  $\text{CeO}_2$  synthesized by a facile hydrothermal method. *Journal of Alloys and Compounds*, 722, 489–498. doi:10.1016/j.jallcom.2017.06.156
- [21] HE, L., SU, Y., Lanhong, J., & SHI, S. (2015). Recent advances of cerium oxide nanoparticles in synthesis, luminescence and biomedical studies: a review. *Journal of Rare Earths*, 33(8), 791–799. doi:10.1016/s1002-0721(14)60486-5
- [22] Bellardita, M., Fiorenza, R., Palmisano, L., & Scirè, S. (2020). Photocatalytic and photothermocatalytic applications of cerium oxide-based materials. *Cerium Oxide ( $\text{CeO}_2$ ): Synthesis, Properties and Applications*, 109–167. doi:10.1016/b978-0-12-815661-2.00004-9
- [23] Subramanyam, K., Sreelekha, N., Reddy, D. A., Ramanadha, M., Poornaprakash, B., Reddy, K. C., & Vijayalakshmi, R. P. (2019). Influence of transition metals co-doping on  $\text{CeO}_2$  magnetic and photocatalytic activities. *Ceramics International*. doi:10.1016/j.ceramint.2019.10.252
- [24] Mochizuki, S., Fujishiro, F., & Kano, S. (2009). Photo-induced spectral change in  $\text{CeO}_2$  and  $\text{CeO}_2$ -based solid solution at room temperature. *Physica B: Condensed Matter*, 404(23-24), 4858–4861. doi:10.1016/j.physb.2009.08.180
- [25] Mochizuki, S., & Fujishiro, F. (2009). The photoluminescence properties and reversible photoinduced spectral change of  $\text{CeO}_2$  bulk, film and nanocrystals. *Physica Status Solidi (b)*, 246(10), 2320–2328. doi:10.1002/pssb.200844419
- [26] Masalov, A., Viagin, O., Maksimchuk, P., Seminko, V., Beshpalova, I., Aslanov, A., ... Zorenko, Y. (2014). Formation of luminescent centers in  $\text{CeO}_2$  nanocrystals. *Journal of Luminescence*, 145, 61–64. doi:10.1016/j.jlumin.2013.07.020
- [27] Seminko, V., Maksimchuk, P., Beshpalova, I., Masalov, A., Viagin, O., Okrushko, E., ... Malyukin, Y. (2016). Defect and intrinsic luminescence of  $\text{CeO}_2$  nanocrystals. *Physica Status Solidi (b)*, 254(4), 1600488. doi:10.1002/pssb.201600488
- [28] El Desouky, F. G., Saadeldin, M. M., Mahdy, M. A., Wahab, S. M. A. E., & El Zawawi, I. K. (2020). Impact of calcination temperature on the structure, optical and

photoluminescence properties of Nanocrystalline Cerium oxide thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 111, 104991.

doi:10.1016/j.mssp.2020.104991

[29] Ferreira, A. L. (2012). *Propriedades Ópticas e Magnéticas de Materiais de Interesse para Spintrônica*. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba. p.164. 2012.

[30] Silva, T. G. (2014). *Síntese, caracterização estrutural e óptica de filmes de CeO<sub>2</sub> obtidos por pirólise de sais de cério*. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba. p.116. 2014.

[31] N. V. Skorodumova, R. Ahuja, S. I. Simak, I. A. Abrikosov, B. Johansson e B. I. Lundqvist. *Phys. Rev. B*, 64, 115108 (2001).

[32] Caron, R.F. (2017). *Fabricação e Caracterização de Nanofios de Óxido de Cério*. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba. p. 80. 2017.

[33] Guo, Z., Jian, F., & Du, F. (2009). A simple method to controlled synthesis of CeO<sub>2</sub> hollow microspheres. *Scripta Materialia*, 61(1), 48–51. doi:10.1016/j.scriptamat.2009.03.005

[34] Goharshadi, E. K., Samiee, S., & Nancarrow, P. (2011). Fabrication of cerium oxide nanoparticles: Characterization and optical properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 356(2), 473–480. doi:10.1016/j.jcis.2011.01.063

[35] Samiee, S., & Goharshadi, E. K. (2012). Effects of different precursors on size and optical properties of ceria nanoparticles prepared by microwave-assisted method. *Materials Research Bulletin*, 47(4), 1089–1095. doi:10.1016/j.materresbull.2011.12.058

[36] Kamruddin, M., Ajikumar, P.K., Nithya, R., Raj, T.B. Synthesis of nanocrystalline ceria by thermal decomposition and soft-chemistry methods. *Scripta Materialia*. 2004;50(4):417–422. doi:10.1016/j.scriptamat.2003.11.010

[37] Tsai, M.S. Formation of nanocrystalline cerium oxide and crystal growth. *Journal of Crystal Growth*. 2005;274(3–4):632–637. doi:10.1016/j.jcrysgro.2004.10.022

[38] Lin, H.C. Production, Application and Market of Cerium Oxide. *Hydrometallurgy of China*. 2005;24:9–11.

[39] Fu, Q., Saltsburg, H., Flytzani-Stephanopoulos, M. Active nonmetallic Au and Pt species on ceria-based water-gas shift catalysts. *Science*. 2003;301(5635):935–938.

[40] Mullins, D. R. (2015). The surface chemistry of cerium oxide. *Surface Science Reports*, 70(1), 42–85. doi:10.1016/j.surfrep.2014.12.001

[41] Montini, T., Melchionna, M., Monai, M., & Fornasiero, P. (2016). Fundamentals and Catalytic Applications of CeO<sub>2</sub>-Based Materials. *Chemical Reviews*, 116(10), 5987–6041. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00603

[42] Tang, W.-X., & Gao, P.-X. (2016). Nanostructured cerium oxide: preparation, characterization, and application in energy and environmental catalysis. *MRS Communications*, 6(04), 311–329. doi:10.1557/mrc.2016.52

[43] Wang, L., Meng, F., Li, K., & Lu, F. (2013). Characterization and optical properties of pole-like nano-CeO<sub>2</sub> synthesized by a facile hydrothermal method. *Applied Surface Science*, 286, 269–274. doi:10.1016/j.apsusc.2013.09.067 498. doi:10.1016/j.jallcom.2017.06.156 (20)

[44] Vodungbo, B., Zheng, Y., Vidal, F., Demaille, D., Etgens, V. H., & Mosca, D. H. (2007). Room temperature ferromagnetism of Co doped CeO<sub>2</sub>-δ diluted magnetic oxide: Effect of oxygen and anisotropy. *Applied Physics Letters*, 90(6), 062510. doi:10.1063/1.2472520



- [45] Fernandes, V., Schio, P., de Oliveira, A. J. A., Ortiz, W. A., Fichtner, P., Amaral, L., ... Mosca, D. H. (2010). Ferromagnetism induced by oxygen and cerium vacancies above the percolation limit in CeO<sub>2</sub>. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(21), 216004. doi:10.1088/0953-8984/22/21/216004
- [46] Varalda, J., Dartora, C. A., de Camargo, P. C., de Oliveira, A. J. A., & Mosca, D. H. (2019). Oxygen diffusion and vacancy migration thermally-activated govern high-temperature magnetism in ceria. *Scientific Reports*, 9(1). doi:10.1038/s41598-019-41157-6
- [47] Huang, Z.M.; Zhang, Y.Z.; Kotaki, M. & Ramakrishna, S.: A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites, *Composites Science and Technology*, 63 (2003), pp. 2223-2253, ISSN 0266-3538
- [48] Venugopal, J. & Ramakrishna, S.: Applications of polymer nanofibers in biomedicine and biotechnology, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 125 (2005), pp. 147-157, ISSN 0273-2289
- [49] Ji, W.; Sun, Y.; Yang, F.; Van den Beucken, J.J.J.P.; Fan, M.; Chen, Z. & Jansen, J.A.: Bioactive electrospun scaffolds delivering growth factors and genes for tissue engineering applications, *Pharmaceutical Research*, 28 (2011), pp. 1259-1272, ISSN 0724-8741
- [50] Karakas, H.: *Electrospinning Of Nanofibers And Their Applications*. 2015. Istanbul Technical University, Textile Technologies and Design Faculty.
- [51] Neves, D.A. (2014). Síntese e Caracterização de Nanoestruturas de Óxido de Zinco produzidas via Electrospinning . Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba. p. 122. 2014.
- [52] Ziabicki, A. *Fundamentals of fiber formation: the science of fibre spinning and drawing*. London: John Wiley and Sons, 1976.
- [53] Megelski, Silke et al.; Micro-and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers. *Macromolecules*, v. 35, n. 22, p. 8456-8466, 2002.
- [54] Dayal, P. et al.; Experimental and theoretical investigations of porous structure formation in electrospun fibers. *Macromolecules*, v. 40, n. 21, p. 7689-7694, 2007.
- [55] Seeram, Ramakrishna. *An introduction to electrospinning and nanofibers*. World Scientific, 2005.
- [56] Buchko, C. J.; Chen, L. C.; Shen, Y.; Martina, D. C. Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films. *Polymer*, 40:7397-7407, 1999.
- [57] Kameoka, J.; Orth, R.; Yang, Y.; Czaplewski, D.; Mathers, R.; Coates, G. W.; Craighead, H. G. A scanning tip electrospinning source for deposition of oriented nanofibers. *Nanotechnology*, 14(10):1124-1129, 2003.
- [58] Zhao, S.; Wu, X.; Wang, L.; Huang, Y. Electrospinning of ethyl-cyanoethyl cellulose/tetrahydrofuran solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, 91(1):242-246, 2004.
- [59] Yuan, X.; Zhang, Y.; Dong, C.; Sheng, J. Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning. *Polymer International*, 53(11):1704-1710, 2004.
- [60] Shahriar, S., Mondal, J., Hasan, M., Revuri, V., Lee, D., & Lee, Y.-K. (2019). Electrospinning Nanofibers for Therapeutics Delivery. *Nanomaterials*, 9(4), 532. doi:10.3390/nano9040532
- [61] Zhang, Cen & Li, Yang & Wang, Peng & Zhang, Hui. (2020). Electrospinning of nanofibers: Potentials and perspectives for active food packaging. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 19. 10.1111/1541-4337.12536.



- [62] Yu, D., Wang, M., Li, X., Liu, X., Zhu, L., & Annie Bligh, S. W. (2019). Multifluid electrospinning for the generation of complex nanostructures. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*. doi:10.1002/wnan.1601
- [63] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, 1st ed., Oxford University Press, New York, 2001.
- [64] P. N. Prasad, *Nanophotonics*, 1st ed., Wiley-interscienceJ, New Jersey, 2004.
- [65] Moos, R. (2018). Técnicas experimentais de propriedades ópticas: como idéias antigas são aplicadas aos novos sistemas nanoestruturados . Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Física) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba. p.64. 2018.
- [66] K. K. Smith, *Photoluminescence of Semiconductor Materials*, 84, 171-182, 1981.
- [67] D. Viri and R. Del Sole, *Exact Solution of the Schrödinger Equation for Wannier Excitons on a Microsphere*, *Solid State Communications*, 97, 985-989, 1996.
- [68] L. Jing, et al., *Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity*, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90, 1773-1787, 2006
- [69] Moos, R. (2019). CARACTERIZAÇÃO DOS ESTADOS ELETRÔNICOS DE PONTOS QUÂNTICOS AUTO-ORGANIZADOS DE INASP CRESCIDOS SOBRE GAAS. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba. p.111. 2019.
- [70] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties*, Springer, Graduate Texts in Physics, 2010.
- [71] Y. P. Varshni, *Temperature Dependence of the Energy Gap in Semiconductors*, *Physica*, 34, 149-154, 1967.
- [72] J. I. Goldstein et al. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Fourth Edition, Springer, 2018.
- [73] B. G. Yacobi, D. B. Holt. *Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids*. Springer Science + Business Media, LLC. 1990.
- [74] L. Ozawa. *Cathodoluminescence and Photoluminescence: Theories and Practical Applications*. CRC Press. 2007.
- [75] Choudhury, B., Chetri, P., & Choudhury, A. (2013). Annealing temperature and oxygen-vacancy-dependent variation of lattice strain, band gap and luminescence properties of CeO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Experimental Nanoscience*, 10(2), 103–114. doi:10.1080/17458080.2013.801566
- [76] T. G. da Silva. *Caracterização Óptica e morfológica de microestruturas auto-organizadas e filmes de Óxido de zinco ZnO fabricados por pirólise com nebulizador ultrassônico*. Dissertação, Universidade Federal do Paraná, 2010.